

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica



INVESTIGACIÓN DE RECUBRIMIENTOS
MULTIFUNCIONALES EN BASE DE
MICROPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ALUMINIO PARA
APLICACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Raquel Roussel García

Bajo la dirección del doctor

Francisco Javier Pérez Trujillo

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



Fraunhofer

ICT

**Investigación de recubrimientos multifuncionales en base de micropartículas
esféricas de aluminio para aplicación a altas temperaturas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR CON MENCIÓN EUROPEA

PRESENTADA POR

Raquel Roussel García

Bajo la dirección de

Prof. Francisco Javier Pérez Trujillo

Dr. Vladislav Kolarik

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Materials Science Departament



Fraunhofer

ICT

**Research on multifunctional high temperature coatings based on
micro sized aluminium particles**

EUROPEAN AWARDED DOCTORAL THESIS

PRESENTED BY

Raquel Roussel García

Supervised by

Prof. Francisco Javier Pérez Trujillo

Dr. Vladislav Kolarik

Madrid, 2012

Agradecimientos

Deseo reconocer mi agradecimiento a todos los que han hecho posible este trabajo:.

En primer lugar, agradecer al Fraunhofer Institut für Chemische Technologie el haberme permitido el realizar esta Tesis doctoral en sus instalaciones. Especialmente al departamento Energetische Systeme.

Al Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo, por darme la oportunidad de realizar este trabajo, y al resto del departamento de Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Al Dr. Vladislav Kolarik, por acogerme en su departamento y darme la oportunidad de trabajar y aprender en el grupo de Alta Temperatura en el Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, en Pfinztal, Alemania. Querría mencionar a mis compañeros H. Fietzek, A. Martínez, C. Eißler, M. J. Lorenzo, N. Eisenreich, H. Kull, P. Kodjamanova, J. Shefold, A. Morandi por haberme ayudado siempre y haberme enseñado, así como el resto del grupo de Alta Temperatura.

A mis amigos, por vuestros consejos, apoyo y compañía. A Anne, mis gemelas, Nacho, Natalia, Teresa, Belén, Alber, Benoit, Angelo, Harri... Gracias.

Y por último y muy en especial a Lars y a mi familia, por vuestra ayuda con la que siempre puedo contar, por estar conmigo en todo, por apoyarme y animarme, por confiar en mí, y por darme tanto cariño. Esto no podría haberlo hecho nunca sin vosotros. Os echo de menos cada día.

Gracias.



**Este trabajo ha sido realizado en el Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT,
dentro del proyecto europeo PARTICOAT.**

**This research work has been developed in the Fraunhofer Institut für Chemische
Technologie ICT, within the European project PARTICOAT**

Índice

Índice de acrónimos	5
Programa y línea de investigación	9
Summary and conclusions.....	17
1. Revisión del estado del arte	31
1.1. Protección frente a corrosión y oxidación a alta temperatura: Recubrimientos.....	33
1.1.1. Estructura y textura necesaria en óxidos protectores	36
1.2. Tipos y procesos de recubrimiento	39
1.2.1. Deposición física en fase vapor (PVD)	40
1.2.2. Deposición química en fase vapor (CVD)	41
1.2.3. Cementación "pack"	42
1.2.4. Pinturas.....	42
1.2.5. Proyección térmica.....	43
1.2.6. Criterios de selección de tratamientos superficiales	44
1.3. Recubrimientos por difusión: Aluminización	46
1.3.1. Aluminización: Tecnología de "slurries"	46
1.3.2. Materiales intermetálicos: Aluminuros.....	47
1.3.3. Alúmina: Estructura y propiedades del óxido de aluminio	61
1.4. Sustratos metálicos: Aleaciones para operación a altas temperaturas	66
1.4.1. Aceros inoxidables austeníticos	67
1.4.2. Aleaciones de níquel: Superalloys	69
1.5. Recubrimientos complejos: Sistemas de barrera térmica (TBC)	73
1.6. Comportamiento a alta temperatura y frente a oxidación de recubrimientos de aluminio.....	77
1.6.1. Mecanismos de oxidación	78
1.6.2. Termodinámica de los procesos de oxidación	80
1.6.3. Degradación por fenómenos de difusión en aluminuros	81
1.6.4. Difusión en óxidos	85
1.6.5. Degradación de los materiales por fenómenos de fluencia	86
1.6.6. Degradación por interacción con el medio. Protección de TBCs	87
1.7. Obtención de nano y micro partículas esféricas metálicas	91
1.7.1. Método de producción por explosión eléctrica de cables.....	92

1.7.2.	Método de soplado del metal fundido	94
1.7.3.	Sinterización de las partículas	95
2.	Innovación del proyecto	97
	Innovación de la investigación	99
3.	Objetivos	103
	Objetivos de la investigación	105
4.	Procedimiento experimental	107
4.1.	Etapas	109
4.2.	Material	109
4.2.1.	Aleaciones 321/347	109
4.2.2.	Inconel 738	111
4.2.3.	Vehículo líquido (" <i>binder</i> ")	112
4.2.4.	Partículas	112
4.3.	Preparación metalográfica	113
4.3.1.	Probetas metálicas	113
4.3.2.	Utilización del vehículo líquido	113
4.3.3.	Desbaste y pulido	113
4.3.4.	Embutido	113
4.4.	Equipos utilizados	114
4.4.1.	Horno de mufla	114
4.4.2.	Difracción de rayos X	115
4.4.3.	Microscopio electrónico de barrido (MEB)	121
4.4.4.	Microscopía óptica	125
4.4.5.	Lupa binocular	125
4.4.6.	Medida del efecto de barrera térmica: Epiradiador	126
4.4.7.	Durómetro	127
4.4.8.	Microscopía confocal	127
5.	Resultados	129
5.1.	Caracterización de las partículas de aluminio	131
5.1.1.	Comportamiento a alta temperatura de las partículas de aluminio	133
5.2.	Definición del proceso de obtención de los recubrimientos	139
5.2.1.	Selección del vehículo líquido utilizado	139

5.2.2.	Selección del tratamiento térmico aplicado en función de la atmósfera de trabajo	141
5.2.3.	Influencia del tamaño de partícula de aluminio	149
5.2.4.	Adición de boro en los recubrimientos	156
5.3.	Caracterización de los sistemas de protección obtenidos	161
5.3.1.	Exposiciones a alta temperatura	161
5.3.2.	Ensayos de dureza	178
5.3.3.	Ensayos de barrera térmica.....	181
5.3.4.	Difracción de rayos X in situ a alta temperatura.....	183
6.	Discusión de los resultados	187
6.1.	Caracterización de las partículas de aluminio	189
6.1.1.	Comportamiento a alta temperatura de las partículas de aluminio	189
6.2.	Definición del proceso de obtención de los recubrimientos	196
6.2.1.	Vehículo líquido empleado.....	196
6.2.2.	Atmósfera de trabajo	198
6.2.3.	Tratamiento térmico empleado: Mecanismos de formación	201
6.2.4.	Estudio de la influencia del tamaño de partícula	214
6.2.5.	Influencia de la adición de boro en la adhesión de los recubrimientos.	219
6.3.	Caracterización de los sistemas de protección obtenidos	233
6.3.1.	Exposición a alta temperatura. Mecanismos de fallo	233
6.3.2.	Ensayos de dureza	243
6.3.3.	Ensayo de barrera térmica	245
7.	Conclusiones.....	247
	Conclusiones.....	249
8.	Lineas de futuro.....	255
	Lineas de futuro.....	257
9.	Bibliografía.....	259

Índice de acrónimos

Índice de acrónimos

TBC: Recubrimiento de barrera térmica

TGO: Capa de óxido desarrollada térmicamente

PVD: Deposición física de vapor

EB-PVD: Deposición física de vapor por haz de electrones

CVD: Deposición química de vapor

EDX: Difracción de electrones por rayos X

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

DRX: Difracción de Rayos X

PVA: Polivinilalcohol

PEG: Polietilenglicol

YSZ: Zirconia estabilizada con itria

CET: Coeficiente de expansión térmica

FCC: Estructura cúbica centrada en las caras

BCC: Estructura cúbica centrada en el cuerpo

Programa y línea de investigación

Programa y línea de investigación

La revolución industrial del siglo XIX introdujo la idea de crecimiento económico sin tener en cuenta otra medida que el desarrollo industrial. No obstante, ya mediado el siglo XX se empezó a hablar del concepto de desarrollo sostenible. Sostenibilidad implica durabilidad en el tiempo, y mediante este nuevo concepto los límites del desarrollo económico fueron fijados teniendo en cuenta las tres grandes áreas de actuación: la medioambiental, la económica y la social. El aumento incontrolado de la actividad humana ha venido incidiendo en el medio ambiente desde los inicios del desarrollo industrial, principalmente a través de las emisiones de CO₂. Hay que tener en cuenta que casi el 85% del desarrollo económico mundial está basado en el uso de los combustibles fósiles, petróleo y carbón fundamentalmente, circunstancia que agrava las tasas de emisión de CO₂ a la atmósfera.

Es evidente que en los próximos años, la reducción de emisiones contaminantes tiene que ser un objetivo prioritario para el desarrollo económico mundial con un propósito firme por la sostenibilidad. Tanto la reducción de emisiones de CO₂ como la reducción de los costos de la energía son actualmente asuntos de gran interés social y político. Ambos pueden ser mejorados por el aumento de la eficiencia en la conversión de energía en casi todos los procesos que se ejecutan a altas temperaturas. El parámetro esencial para lograr este objetivo es elevar la temperatura a la que los sistemas pueden funcionar de forma óptima. El incremento en la eficiencia térmica de las plantas de generación de energía se ha logrado también con el aumento de la presión de vapor. Pero esto se contradice con lo que sería conveniente para reducir la degradación de los materiales y por tanto parte de los costos, ya que los procesos cada vez más avanzados dependientes de las energías fósiles, presentan atmósferas agresivas de vapor, sulfuros, nitrógeno, trazas de metales pesados, sales fundidas, etc., en combinación con temperaturas que pueden llegar hasta 1550 °C. Atmósferas de estas características requerirían reducir la temperatura de operación si se quiere evitar la corrosión de los metales por aparición de sustancias corrosivas, cuando lo que se pretende es lo contrario, incrementar la temperatura de operación. Las aleaciones metálicas han de ser por ello protegidas cuando se ven expuestas a condiciones oxidantes. Una protección eficaz de los componentes a altas temperaturas contra ambientes agresivos sólo puede lograrse a través sistemas de revestimiento, los cuales han demostrado, en condiciones extremas de operación, que son capaces de reducir los valores de corrosión y erosión en ambientes agresivos [1]. Esto se logra mediante la formación de un óxido protector que reduzca la tasa de difusión en estado sólido de las especies iónicas reactivas. Para temperaturas por encima de los 1000 °C, el óxido protector más efectivo es el óxido de aluminio o alúmina. Sin embargo, por razones de estabilidad mecánica, el porcentaje de aluminio de las aleaciones empleadas no supera generalmente el 5% en peso, cantidad que no es suficiente para garantizar la capacidad regenerativa de la película de alúmina superficial en caso de fallo o agrietamiento del recubrimiento [2]. Al ser las temperaturas de operación cada vez más altas se lleva a los recubrimientos existentes hasta sus límites, lo cual implica una demanda de sistemas de funcionamientos más avanzados. A su vez, el

aumento de los costes de los materiales y la fuerte competencia en el mercado mundial aumenta la demanda de enfoques más económicos para este tipo de sistemas [3].

Para el desarrollo de recubrimientos de protección avanzados en sistemas como turbinas, calderas e intercambiadores de calor se han investigado diferentes revestimientos y distintos métodos de aplicación, y se han desarrollado modelos detallados con el fin de comprender los procesos de difusión y su impacto en la vida del material. En los últimos tiempos se ha prestado especial atención a los recubrimientos formados por disoluciones de aluminio, con el fin de lograr tanto la formación de una capa de alúmina que proporcione protección a alta temperatura, como una zona de difusión con el sustrato. La investigación se ha dedicado también al estudio de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre aluminuros, alúmina y sustrato metálico [4]. Ensayos para analizar la resistencia a la corrosión de estos sistemas a elevadas temperaturas y su capacidad protectora han sido llevado a cabo satisfactoriamente, incluso en condiciones reales de servicio [5]. Estos recubrimientos son producidos hasta el momento mediante el depósito de partículas de aluminio o mezclas de aluminio con otros metales como el titanio, en su mayoría con un tratamiento de difusión de aproximadamente 700 °C. Las zonas de difusión, sin embargo, consisten principalmente en Fe_2Al_5 , que debido a la tensión producida por la expansión térmica dan como resultado un material muy frágil, el cual forma grietas con facilidad [6].

Durante el desarrollo de esta Tesis doctoral se pretende desarrollar un nuevo tipo de recubrimiento por aluminización mediante la deposición de partículas esféricas de aluminio por la tecnología de "slurries". Las partículas de aluminio en contacto con el metal base, una vez sometidas al tratamiento térmico adecuado, darán lugar a la formación de una zona de difusión formada por aluminuros, los cuales facilitarán el desarrollo de una película de óxido de aluminio en la superficie. Este óxido de aluminio, adherente y no poroso, proporcionará protección al material frente a la oxidación y a la corrosión a alta temperatura. Se ha analizado, en contraposición a los procesos comunes de aluminización, cómo tanto la forma como el tamaño de las partículas de aluminio influyen en el proceso. Así, mediante el control del proceso y el conocimiento del comportamiento de la dispersión utilizada es posible dar lugar a muestras homogéneas cuyas características puedan ser controladas.

En adición al resultado de la aluminización, se suma el efecto de barrera térmica que este nuevo tipo de recubrimiento podría proporcionar al metal base. Durante los procesos de difusión que tienen lugar, los iones de aluminio difunden hacia el exterior de las partículas esféricas mientras que los iones de oxígeno difunden hacia el interior. De este modo las partículas quedan huecas, y el aire contenido en su interior podrá aislar térmicamente al metal. Los sistemas de barrera térmica existentes en la actualidad están basados por lo general en recubrimientos cerámicos de baja conductividad térmica, los cuales proporcionan un elevado aislamiento pero suponen una importante inversión. La posibilidad de producir barreras térmicas de forma más económica puede hacer posible la reducción de costes si

resultasen aplicables en aquellos componentes de turbinas en los cuales no se precise una protección tan extrema como la proporcionada por los recubrimientos actuales.

En esta Tesis han sido desarrollados también los procedimientos necesarios para una adecuada aplicación de estos recubrimientos tanto sobre aceros inoxidables austeníticos (material fácilmente soldable y ampliamente utilizado en la construcción de componentes a alta temperatura) como sobre superaleaciones base níquel (material habitual en la fabricación de turbinas de gas, en componentes que generalmente requieren la aplicación de barreras térmicas). Para ello ha sido preciso un conocimiento previo del comportamiento de las partículas y su cinética de oxidación en función de su distribución de tamaños, de la influencia de la atmósfera de trabajo, del tratamiento superficial de las probetas metálicas para una implementación del proceso, del vehículo líquido capaz de dar lugar a capas de mayor homogeneidad, y del tratamiento térmico más adecuado para una correcta adhesión

Una vez formados, los recubrimientos y sus propiedades han sido sometidos a experimentación, para conocer así su microestructura y su comportamiento en condiciones similares a las de operación, así como para analizar su efecto de barrera térmica.

A continuación se presenta una breve descripción de los capítulos que componen esta Tesis doctoral, a modo de guía.

Capítulo 1: Revisión del estado del arte

Esta introducción teórica se divide en dos temas de estudio. En primer lugar se describen los sistemas de recubrimiento, se definen los procesos de aluminización y de barrera térmica, y se analizan los diversos componentes de importancia para el desarrollo de la experimentación: el óxido de aluminio o alúmina, los aluminuros metálicos y los sustratos metálicos empleados. En segundo lugar, se hace un resumen del comportamiento frente a oxidación de los recubrimientos y de sus formas de degradación.

Capítulos 2 y 3: Innovación del proyecto y objetivos

En estos capítulos se describe el carácter innovador del sistema de recubrimiento propuesto, poniendo de manifiesto la importancia que tendría un resultado satisfactorio en el campo de la protección de aquellos materiales metálicos que trabajan a alta temperatura. Los diferentes objetivos que han sido impuestos para el desarrollo del proyecto son descritos detalladamente.

Capítulo 4: Procedimiento experimental

Se detallan las condiciones experimentales de producción de los recubrimientos y de su posterior oxidación, se describen los diferentes materiales empleados en la realización del proyecto, y se repasan las técnicas analíticas empleadas, difracción de rayos X (a temperatura ambiente y a alta temperatura) y de electrones (DRX, EDX), y microscopía

electrónica de barrido (MEB). Se describe detalladamente también la técnica de medida de barrera térmica mediante epirradiador desarrollada para este proyecto.

Capítulo 5: Resultados

Este capítulo se ha distribuido en tres líneas de investigación.

- Un estudio completo acerca del comportamiento frente a oxidación de las partículas esféricas de aluminio. Se analiza la influencia que el tamaño de partícula empleado tiene en la oxidación de las mismas, mediante microscopía electrónica y técnicas de difracción de rayos X "in situ" a alta temperatura. Éstas medidas nos permiten conocer con exactitud cómo suceden las reacciones, cómo evoluciona la estructura en la superficie de las esferas desde aluminio a alúmina, y qué compuestos aparecen durante la oxidación.
- Desarrollo de los métodos de producción de los recubrimientos, describiendo el proceso de selección de la atmósfera de trabajo en la cual se ha de llevar a cabo el tratamiento térmico de formación de las capas, del vehículo líquido que ha de acompañar a las partículas, del tratamiento térmico más adecuado en función del sustrato metálico que se desee emplear, de la preparación superficial del metal a recubrir que resulta más adecuada para lograr una mejor adhesión de los recubrimientos, del tamaño de partícula más adecuado para la obtención de capas con mejores características, y de las posibles combinaciones entre los diferentes tamaños de partícula para aprovechar de este modo las ventajas de cada uno de ellos. Por último, se describe el efecto de la adición de pequeñas cantidades de boro al "slurry" aplicado sobre el sustrato metálico.
- Por último, se relatan los distintos ensayos a los que se han sometido los recubrimientos formados. Se ha intentado caracterizar los recubrimientos obtenidos mediante su exposición a alta temperatura durante largos tiempos en ensayos cíclicos e isoterms, mediante medidas de su dureza tanto tras su formación como tras su exposición, y mediante la medida de sus propiedades como aislante térmico en comparación con barreras térmicas convencionales. Se ha llevado a cabo también a cabo el análisis de la formación de los recubrimientos "in situ", mediante difracción de rayos X, para conocer de qué forma tienen lugar las diferentes reacciones de formación.

Capítulo 6: Discusión de los resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se discuten y se plantean posibles teorías para su justificación. Este capítulo está estructurado de forma análoga al anterior, en tres bloques, para hacer más sencillo su seguimiento. Se trata de un primer punto de discusión acerca del comportamiento frente a oxidación de las partículas esféricas de aluminio, un segundo en el que se analizan los resultados concernientes a los procesos de preparación de los recubrimientos, resultando en la selección de los parámetros

más adecuados, y un tercero en el que se trata de dar justificación al comportamiento de los recubrimientos y que sirve de base para la selección en última estancia de los recubrimientos que presentan las mejores características.

Capítulo 7 y 8: Conclusiones y línea de futuro

Este tipo de recubrimiento se presenta como una alternativa rápida, sencilla y económica a los procesos de recubrimiento existentes. Mediante la aplicación de esferas de aluminio sobre la superficie metálica y tras el tratamiento térmico apropiado, se obtiene un sistema de barrera térmica completo. Las diferentes conclusiones a las que se ha llegado a cabo durante la investigación, así como una posible línea futura de investigación sobre este sistema se presentan en estos capítulos.

Summary and conclusions

Background

Few metals are stable when exposed to the atmosphere at both high and low temperatures, most of them, corrode and oxidize at high temperatures. Normally, the materials designed for use at the highest temperatures are ones which form the oxides with the slowest transport rates for reactants [59]. Two groups of alloys are widely used when high resistance against high temperature oxidation in air is needed: Iron based super alloys to address corrosion issues in super heaters, boilers, heat exchangers and turbines, and nickel based super alloys to address corrosion issues in ultra supercritical systems [6]

Raising the operating temperature is mostly the essential key parameter for achieving a higher efficiency of energy conversion as well as a reduction of pollutants and CO₂ emission in practically all processes running at high temperatures. But the advanced fossil energy processes have hostile environments with temperatures as high as 1550 °C and atmospheres that contains water vapor, sulfur, nitrogen, trace heavy metals, molten slag and alkali salts [6]. Increasing the temperature would increase the corrosion rate. An adequate surface modification in the structural alloys can increase the working life of the industrial components, and it can contribute also to save energy by increasing the efficiency as it allows higher combustion temperatures, by allowing the use of lighter components and by friction reduction [3]. Efficient protection of components at high temperatures against aggressive environments can only be achieved by coating systems, as the structural material itself must be designed to meet the mechanical loads [10, 11, 63]. Higher operating temperatures despite lead the existing coatings to their limits, demanding more advanced coating systems. An adequate material selection often requires materials which became more expensive as their properties are improved. An extension of the overhaul interval is therefore becoming of enhanced economic interest, and the development of suitable coatings that would allow the use of low cost steels or a lifetime extension of the current ones, is of actual importance. Aluminization is becoming an important protective method, due to the high protection and stability that the Al₂O₃ layer provides [63].

In **gas turbines** both in power generation as well as in aero engines, metallic coatings are used, which form a protective aluminum oxide scale over Ni-based superalloys [24, 25]. In power generation such coatings consist usually of an MCrAlY alloy, where M is Ni and/or Co, forming a structure of γ -(Ni,Cr)/ β -NiAl or γ -(Ni,Cr)/ γ' -Ni₃Al. In the aero gas turbine platinum aluminide based coatings are commonly used [7]. For parts working up to 1000 °C, commercial diffused aluminide coatings are nowadays used to increase the oxidation resistance of these materials at high temperature [71]. Thermal Barrier Coatings (TBC) from yttria partially stabilized ZrO₂ are used both in land based and in the aero turbines. They protect the metal against high temperatures and/or reduce the effort for inner cooling. "Bond coats" with similar compositions like the overlay coatings (MCrAlY) are applied between substrate and TBC. The most common deposition procedures for TBCs are plasma spraying and Electron Beam-Physical Vapour Deposition (EB-PVD) [59, 71, 73, 74].

In **boilers and superheaters** for fossil fuel and for waste incineration, as well as in the chemical and petrochemical industry, easily weldable ferritic and austenitic steels are widely used for the high temperature components. Aluminization has demonstrated to reduce the oxidation of these metallic substrates after long term exposures to high temperature in these systems [63, 182]. The mostly used deposition procedures are thermal spraying, diffusion procedures or CVD. These deposited aluminides show often a more pronounced coating/substrate interdiffusion [63], and the main lifetime is limiting factor leading to a modification of the original alloy composition and lower Al contents in the coating.

Aim of the work

The aluminising of high temperature components is a well known approach, but while aluminising is a technology using precisely aluminum addressing the well defined field of oxidation and corrosion protection, the coating concept developed in this project is more flexible in the selection of metals and aims at multi-functionality, higher temperatures and a broader spectrum of application areas. The objective of the state-of-the-art "slurry" coatings is to produce an Al-rich layer in the sub-surface zone as an intermetallic aluminium reservoir phase for the formation of a protective alumina scale. The purpose is to protect stainless steels in heat exchanger tubes in power stations against corrosion up to 600 °C to 700 °C [63, 182], in steam turbines up to 700 °C and Ni-based alloy in gas turbines even up to 1000 °C. In these aluminisation coatings no multi-function is envisaged, only oxidation and corrosion protection by diffused aluminide coatings [63, 182]. The coatings are produced by depositing particles of aluminium, aluminides or mixtures of Al with other metals like Ti mostly by brushing and pasting with a subsequent curing at temperatures about 350°C. By a diffusion heat treatment at 700°C an Al-rich diffusion layer from iron aluminides is produced [63, 182].

Previous research on high temperature properties of nano- and micro-sized spherical metal particles revealed that aluminium does not form meta-stable oxides in a particle size window of 2 to 20 µm, but hollow spheres consisting of α -Al₂O₃ [14]. After depositing such Al particles on a ferritic substrate using an appropriate binder they converted by heat treatment in a coating structure consisting of a quasi-foam top coat from spherical hollow alumina particles and a diffusion layer below that forms a protective alumina scale and having potential to serve as "bond coat". These results lead to the idea to develop a new type of coating system based on the concept of property tailoring by particle size processing.

To produce these coatings, micro-scaled metal particles with a defined size range, will be deposited by brushing while using an appropriate binder. During the heat treatment the binder will be expelled, bonding to the substrate surface should be achieved; the metallic particles sinter and oxidize completely, to result in hollow oxide spheres that form a quasi-foam structured topcoat. Simultaneously, a diffusion layer is formed below the topcoat serving as a corrosion protection layer and as "bond coat" for the topcoat. The structure of the coating system is adjusted by parameters like selection of source metal/alloy, particle size, substrate, binder and a defined heat treatment which can consist of one or more steps.

This large number of parameters could allow adjusting the coating properties for a wide spectrum of applications. The concept of this approach is plotted in figure 1.

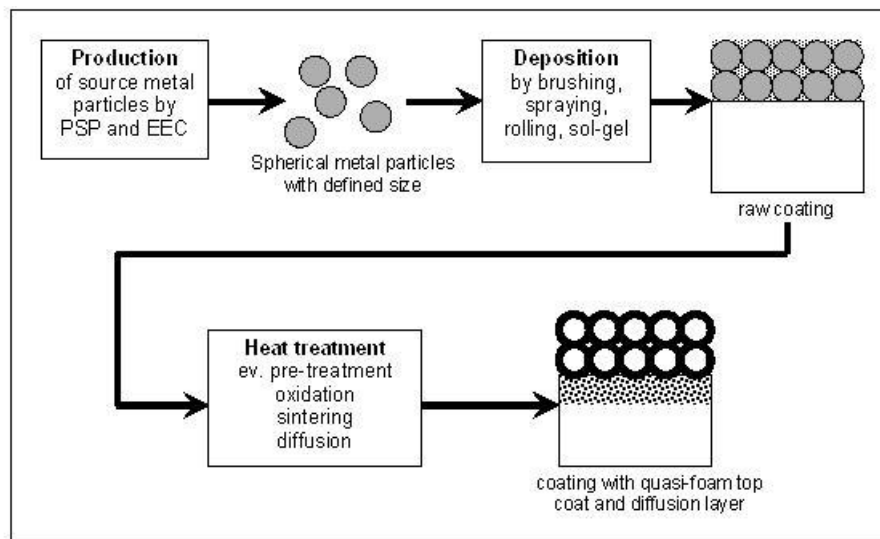


Figure 1: Concept of the coating formation

In the coating concept proposed, the diffusion processes between the substrate and the coating powder are only a part of the whole concept. It aims in addition to state-of-the-art slurry coatings to temperatures up to 1200 °C due to the additional functionality of thermal insulation, achieved with the same production step. It aims furthermore at the application to different substrates in a wider spectrum of application fields. This new concept offers a breakthrough in improving process efficiency, which justifies the need for the research work. The overall objective is to develop a novel, unconventional and cost efficient type of multipurpose high temperature coating systems on the basis of property tailoring by particle size processing of metallic source materials. This multi-functionality will comprise thermal barrier effect, oxidation and corrosion protection.

Traditional metallic and ceramic coatings are usually designed for one defined function, and diffusion and "slurry" coatings aim up to now only at aluminising the surface layer of the substrate for achieving corrosion protection by formation of the protective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Multi-functionality and process control by particle size and shape, are not considered in all those approaches. [2,6-8]. In difference to those techniques this proposed approach yields a complete thermal barrier coating system in one manufacturing step achieving the thermal barrier effect by gas phase insulation by the hollow oxide spheres. The multifunction property achieved in one production step will reduce the labor costs and save time as well as energy.

However, for the state-of-the-art "slurry" coatings, where the objective is to produce a diffused aluminide coating, the layer of oxidised metal particles remaining on the surface after the diffusion heat treatment is not desired, because it tends to spallation having a severe erosion effect, especially in steam and gas turbines. In commercial slurry coating

processes these oxide particles are therefore removed. In the presented work however, the top coat from oxidised metal particles forming a hollow spheres structure is a substantial part of the whole system to be developed. The thermal barrier effect is obtained by gas phase insulation due to the hollow spheres structure. Therefore the material selection is not restricted to a metal that forms an oxide with a low thermal conductivity, such as zirconia. Consequently, there is more flexibility in the material selection. The quasi-foam structure from hollow oxide spheres is formed by oxidation and effectuates as thermal barrier using gas phase insulation by the hollow spheres structure, which makes the oxide selection more flexible and opens new possibilities. The diffusion layer formed at the same time acts as protection against corrosion and as "bond coat" for the thermal barrier top coat. The thermal barrier concept of the conventional TBCs from partially stabilised zirconia is based on solid bulk material. Since other metals, such as Ti, Fe, Al or Cu, do not have oxides with low thermal conductivity as zirconium oxide has, the material selection for TBC development always returns to this oxide, in spite of the necessity of phase stabilisation. The objective of this work is to achieve the thermal barrier effect by means of gas phase insulation by the hollow spheres structure, resulting in more flexibility in the selection of oxides through cost efficient coating deposition procedures, with the potential of achieving the whole coating system including bond coat and thermal barrier top coat in one production step.

The flexibility of the resulting coatings would integrate a wide field of application areas, such as gas and steam turbines in electric power generation and aero-engines, combustion chambers, boilers, steam generators and super-heaters and waste incineration. To deposit the new coating system, quite simple methods like brushing, spraying or dipping will be used instead of the relatively expensive procedures like EB-PVD, and no metallic waste will arise. Significant cost savings could be achieved resulting in cost reduction of the component. Within the production of diffusion coatings halogens are involved and thermal spray methods are accompanied by dust, fume and noise. None of these disadvantages does apply to the new coating system, yielding thus an advance to better health conditions at the workplace.

Objectives

The main objectives have been the development of coating designs, the production and characterization of the source particles, the research on appropriate coating manufacturing procedures, investigation on the performance of the new coatings and the understanding of the degradation mechanisms as well as life cycle assessment. In detail are as follows:

- To develop a new alternative for high temperature resistant coatings based on property tailoring by particle size processing of metallic source materials, resistant to oxidizing and corrosive environments and aggressive media integrating a wide spectrum of industrial applications.
- To investigate the optimum source metal composition and particle size for achieving the coating structures suitable for the addressed application fields.
- To investigate the appropriate coating deposition procedures and heat treatment processes for the formation of the desired coating structure tailored for the addressed environment.
- To find the appropriate binders and achieve maximum adherence of the top coat on the substrate.
- To investigate the thermal barrier effect and corrosion protection performance as well as the potential for a high temperature lotus effect by adequate material and particle size selection under the targeted extreme environmental conditions.
- To investigate the mechanical performance regarding the targeted applications.
- To investigate a procedure for application of the coating as electrical insulator at elevated temperatures.
- Experimentation for an advanced understanding of the ageing and degradation mechanisms of the complete coating system.
- To explore and assess the potential and limitations of the new coating systems in the targeted application fields. Especially, upper temperature limits, corrosion resistance, mechanical tolerance and finally, a lifetime assessment. Additionally, special industrial applications were identified. In first experiments, these coatings show interesting potential under cyclic conditions compared to reference coating.

Chapter description

A summary of the content of the different chapters is here presented.

Chapter first: State of the Art

This chapter is divided on two topics. First, the basic theoretical considerations regarding coatings for high temperature protection against oxidation of metals and material science background, the aluminization processes and the thermal barrier systems are described, and the components of importance for the investigation as the aluminum oxides or aluminides are analyzed. Second, a summary of the degradation processes that a coating suffers under exposure to temperature are related, which is necessary to understand the experimental results and analysis data.

Chapter second and third: Innovation and Objectives

The innovative nature of the new coating system proposed on this Thesis is defined, which highlight the importance that its success could have on the high temperature protection field. The different objectives imposed for the project are described in detail.

Chapter four: Experimental procedure

The experimental conditions used for the coating manufacture and subsequent oxidation are defined, as well as the employed materials are defined. The analytical techniques required for the investigation are described, as X-ray diffraction (XRD) at room temperature and at high temperature and scanning electron microscopy (SEM). Experimental set-up designed within the project, as the epiradiator for the thermal barrier measurements, are also described.

Chapter five: Results

This chapter is structured in three different parts:

- Study of the oxidation behavior of the aluminum spherical particles. The influence of the initial particle size on the oxidation behavior is studied using "in situ" high temperature X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. These measurements permit to observe the evolution of the particles during the process and to detect the different reactions that take place during the heat treatment and which compounds are formed.
- Investigation of the coating manufacture parameters like selection of source metal/alloy, particle size, substrate, "binder" and a defined heat treatment, following the basis of the knowledge achieved in previous experimentation at Fraunhofer ICT [4, 14]. The composition, size and particle/binder ratios are to be studied in order to produce a multilayered (or graded) structure: substrate/diffusion coating/diffusion coating + oxide particles. The austenitic steels AISI 321 and 347, and the nickel-based

alloy IN738 were selected as substrates for coating. Coating manufacturing procedures were developed for the selected substrates yielding homogeneous, stable and adherent top coats demonstrating the viability of the concept. Multi-size spherical Al particles in the range of 1-20 μm were found as mostly suitable for forming the coating structures according to the concept in Fig. 1. In the case of the austenitic steels, additions of boron demonstrated a beneficial effect on the adhesion of the topcoat and on the sintering of the Al particles to each other. Water based binders such as PVA as well as organic binders e.g. PEG 400 were tested to focus on environmentally friendly alternatives like natural products, avoiding harmful traditional binders with emission of volatile organic compounds (VOC's). During the heat treatment, which have been performed in air and in nitrogen, the Al particles oxidize to hollow alumina spheres and are sintered to each other and the diffusion zone is formed.

- This part describes the tests for the coating study and characterization: The successful coatings resulting from the previous part have been submitted to exposures to temperature according to their possible final application, and hardness measurements, thermal barrier effect tests in comparison with the conventional TBC and HT-XRD for the coating characterization have been done.

Chapter six: Discussion of the results

In this chapter, the results obtained in the previous chapter are observed and discussed, and different theories are proposed to justify them. It's structured in the same three blocks than the previous one, to facilitate following the different discussion points and finding its corresponding part in the results chapter. Therefore, the first section will discuss the oxidation behavior of the spherical aluminum particles; the second will study the coating manufacture procedures that results in the definition of the parameters for the coating formation, and the last one will try to analyze and justify the observed coating behavior, being the base for the most adequate coating system selection.

Chapter seven and eight: Conclusions and outline

This coating system offers a fast, easy and economic alternative to the actual coating processes. Depositing spherical micro-sized Al particles as slurry by brushing or spraying on an alloy and subjecting this system to a heat treatment, a coating is formed that consists of a topcoat from sintered hollow alumina spheres and an aluminized diffusion zone below. The success of the deposition process depends on parameters, which have to be carefully controlled to achieve the most adequate results. The different conclusions are described, as well as a possible future work line to continue the investigation on this field.

Conclusions

The major conclusions derived from the experimental work, are presented.

1. Sintering and aluminization of aluminum particles are normally hindered because the high stability of the superficial aluminum oxide layer formed difficult the contact between the particles, and therefore oxygen-free atmospheres are required. In this Thesis, though, this effect is beneficial. The oxide layer maintains the spherical shape of the aluminum particles when the melting point is reached, hence we can form hollow alumina spheres after the heat treatment. Working under air atmosphere is not only possible but also beneficial, resulting in an economic and easy manufacturing process.

2. The metallic substrate influences the required conditions of temperature and time for the coating manufacture. The heat treatments that lead to successful coating formations under air atmosphere for the tested metallic substrates are the following:

321ss \rightarrow 275 °C, 30 minutes; 650 °C, 5 hours

IN738 \rightarrow 275 °C, 30 minutes; 950 °C, 50 hours

3. The theory for the formation of whisker onto the particle surface when exposed to high temperature oxidation proposed by V. Kolarik et al. [131] can be confirmed from the results obtained in this Thesis. When the cubic-fcc high disorder structure of γ -Al₂O₃ transforms into the ordered structure of α -Al₂O₃ with hexagonal close packed oxygen lattice and higher atomic density, volume shrinkage of occurs. Pores and cracks form hence in the alumina scale during the transformation, and additionally, molten aluminum can now penetrate outside through the pores and cracks forced by this shrinkage of the oxide shell and in contact with air is immediately oxidised. The resulting structures are needles on the surface of the particles. This theory is not only confirmed but complemented with the results obtained by HT-XRD, revealing that the alumina phase transformation sequence is $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$.

4. When aluminum is supply during iron based substrates aluminization, the aluminum content in the solid solution increases till the first aluminides are formed. If the aluminum supply continues, aluminides with higher aluminum contents, FeAl₃ and Fe₂Al₅, will appear. The aluminization process explained in this Thesis leads to the formation of a biphasic aluminized zone, composed by an external layer of aluminides rich in aluminum close to the particles top-coat (FeAl₃) and an internal zone of aluminides with less aluminum content (Fe₂Al₅). This is understood as an indicator of the existence of two parallel reactions of formation during the coating manufacture: The Fe₂Al₅ zone should be formed by the aluminum diffusion to the substrate where it competes with the rest of alloying elements for the reaction with iron, suffers secondary reactions and it's obstructed by the chromium precipitates barrier, that avoid the formation of the richest phases. The FeAl₃ zone is formed because the melting point of the aluminum is reached, but the temperature of the process is not as high as for the aluminization of nickel based alloys what leads to slower diffusion

rates. Therefore, the aluminum accumulates also over the metallic surface, where the alloying elements of the substrate can also diffuse. The base is aluminum in this case and the iron can diffuse to it, but not in high amounts that can lead to the formation of the aluminides poor in aluminum.

5. When the coatings are formed onto both nickel based and iron based substrates, the diffusion zone is limited by a layer with high concentration of chromium precipitates. This effect increases with the time of exposure to high temperature (figura 88, figura 95 and figura 113). Chromium shows a low solubility in aluminum (element that should diffuse through it) as well as in nickel (common alloying element for both types of metallic substrate), while aluminum has a high solubility in chromium. Aluminum will diffuse hence without problems through the diffusion layer, but when the chromium starts to diffuse and enters in contact with aluminum and nickel, an oversaturated solution is quickly formed that results in the formation of these chromium precipitates.

6. When applying over iron based alloys spherical particles with bigger sizes, 30-50 μm , or when the applied temperature for the heat treatment is below 650 $^{\circ}\text{C}$, a special phenomena has been observed, which has been called Thin Shell effect. Under these conditions, a first layer of particles in direct contact to the substrate appears, showing a very thin oxide layer that barely maintains the spherical hollow shape. The small thickness of this walls leads to an easy detachment of the topcoat when low stresses are applied to the coating system. The knowledge of this effect facilitates the control over the coating manufacture, as we know the exact parameters required to form a topcoat easy to remove from the substrate, we can use this process for the formation of free standing coatings or of aluminized surfaces without a topcoat when required.

When the particle size is bigger (30-50 μm), it have been observed from the study of the oxidation behavior of the aluminum powders that they still contain large amounts of aluminum remaining and that the thickness of the oxide layer form on the surface of the particles (in relation with their volume) is smaller as when heating small particles. The standard heat treatment at 650 $^{\circ}\text{C}$ is not enough for a fast aluminum diffusion from the particles placed far from the substrate, due to the low number of contact points that the bigger particles creates, but the aluminum contained on the particles in direct contact to the substrate can diffuse faster to the substrate, leaving this weak oxide layers around the empty sphere.

In addition, when the temperature is below the melting point of the aluminum, 650 $^{\circ}\text{C}$ the diffusion process are not enough activated for every particle size. Therefore, the diffusion will be possible only from the particles in direct contact with the substrate and it will lead to the formation of these structures.

7. Generally, surface treatments require a previous preparation and cleaning of the metallic substrates. During the experimentation, the importance of the initial polishing degree on the

final coating adhesion even when all the other parameters are the most adequate has been demonstrated. This Thesis shows a full study of this effect, and not only reveals the influence of the metallic surface roughness, but also offers the parameters that will lead to the formation of adherent and homogeneous coatings. Roughness is a necessary parameter to facilitate the contact between the particles and the substrate and to act as an anchorage for the coating; hence a poor roughness will hinder the topcoat adhesion. But an excessive roughness will also increase the specific area and therefore the reactivity of the surface that will oxidize faster. Also, a higher distance between peaks and valleys will require more slurry to cover the whole sample, increasing the costs. From the obtained results it's concluded, that for the studied coatings the best results are obtained when the surface is prepared with a 500 SiC polishing paper, and carefully cleaned with ethanol in an ultrasonic cleaner.

8. The study of the oxidation behavior of the aluminum spherical particles when exposed to high temperature reveals that the initial particle size influences the evolution of their composition. Particles with different size ranges have been submitted to these experiments, which reveal that the smaller particles ($< 5 \mu\text{m}$) react faster with the oxygen and oxidize at high rates, at the expense of the aluminum contained in the particles. Bigger particle sizes ($> 5 \mu\text{m}$) contain also larger amounts of aluminum, therefore when the oxide layer is thick enough to reduce the oxidation speed, there will be still aluminum remaining in the particles. This experimentation revealed that this metallic aluminum remaining in the particles is the reason why the $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is not visible when the particle size increases: The absorption coefficient of the aluminum is higher than for the aluminum oxide, and therefore this short life phase of the alumina is not anymore detectable by XRD.

9. The aluminization processes are not taking in consideration the influence of the initial particle size on the resulting coatings. This Thesis reveals the effect of this parameter on the aluminization processes. Particles with sizes below $5\mu\text{m}$ oxidize fast and have no time to provide aluminum to the system, leading to poor diffusion zones. Particles above $5\mu\text{m}$ contain larger amounts of aluminum, but their bigger size forms few contact points between them and therefore less possible diffusion paths for the aluminum are possible. Aluminum powders formed with both size ranges lead to the formation of coatings of high adhesion to the substrate and homogeneous and wide diffusion zones. The smaller particles can take the spaces that the bigger particles let; therefore the aluminum contained in the latter can diffuse to the substrate due to a higher number of contact points (and hence possible diffusion paths) between the particles.

10. The experimentation of F. Pedraza et al. [146] revealed that aluminizing processes are easily formed onto pure nickel; alloying elements added to a nickel substrate hinder the aluminization. The austenitic alloy should be therefore more sensible to the aluminization parameters than the nickel based alloys, due to lower nickel content, what corresponds with the obtained results of this investigation. The temperature of the coating formation in these materials should not exceed the annealing temperature to don't lose the microstructure,

800-850 °C for the selected alloy 321ss. The sintering and diffusion processes at lower temperatures are hindered, and below 850 °C the aluminum will transform into the metastable phases γ and θ , less compact and adherent, instead of α phase. The produced coatings have shown hence little resistance to exposures to temperature above 1000h, problem that has been solved during this experimentation by small additions of boron on the slurry. Small boron crystals oxidize at lower temperatures, to form B_2O_3 . Boron oxide melts at 450°C, providing liquid phase sintering. We obtain coatings with improved sintering degree, and since B_2O_3 is a glass former, the metallic surface is protected against oxidation when no $\alpha-Al_2O_3$ is formed, resisting longer times of exposure to temperature. $Al_4B_2O_9$ whiskers are formed on the particle surface, refractory material with high chemical stability and mechanical resistance.

10. Boron additions to the slurry applied onto IN738 lead to the topcoat detachment, what has been associated to the higher temperatures required for the coating formation on this material. At temperatures above 900 °C, not homogeneous formation of hard aluminum borides have been detected [164], being the topcoats easily expelled.

11. The proposed mechanisms for the formation of one dimensional structure cannot explain the formation of the $Al_4B_2O_9$ whiskers founded during the boroaluminization made in this Thesis. Generally, to make these structures grow with fiber shape uniaxial pressure must be applied, or some catalyst that favors nucleation and growth must be added. In these experiments, no impurities were found in the surface that could act as catalyst, so a different mechanism has to be suggested. Also, the spontaneous growth of one-dimensional structures is referred in the literature to take place through two possible mechanisms: Vapor-solid reactions (where the reactants are transported by a gas phase at high temperature and nucleate over the solid phase during cooling) or vapor-liquid-solid reactions (where the vapor is solved in a liquid phase, and when the solution is oversaturated the crystals starts to grow). In our case the vaporization temperatures of Al_2O_3 or B_2O_3 are not reached. The alternative mechanism proposed in this Thesis is a solid-liquid-solid reaction, based on the formation of a liquid phase at low temperatures. At 450 °C boron oxide melts and solves the alumina, and when this solution is oversaturated the $Al_4B_2O_9$ orthorhombic crystals start to nucleate and grow over the defects and irregularities in the surface of the particles.

12. Hardness tests have been done, and reveal the fragility of the iron aluminides diffusion zones in comparison with the nickel aluminides diffusion zone. Crack formation parallel to the metallic surface after aluminization processes is common, due to compression stresses generated with the metal contraction during the cooling steps. After the aluminization process proposed in this Thesis this effect is not observed, what has been explained in terms of the existence of this adherent topcoat. The topcoat could absorb the compression stresses during the cooling process, and the crack propagation across the particles will be retained due to the individual character of each particle.

13. The TBC effect by gas phase of the coating system proposed in this Thesis is confirmed. The obtained value is comparable to the results obtained when using an APS-YSZ when exposed to temperatures of 1000 °C, what makes this thermal barrier from hollow alumina spheres a potential candidate for the low pressure zones of a gas turbine, where the operation temperatures are in the range 700-1000 °C.

14. Studies of the IN738 demonstrated that starts to suffer degradation of the microstructure above 950 °C under cyclic and isothermal conditions. Under these conditions it suffers a fast migration of the alloying elements, specially the titanium that accumulates on the upper part and oxidizes to form the porous and not adherent TiO₂. The coating system described in this Thesis, provides not only TBC effect, but also a high adherence to the substrate also under the conditions of degradation of the metallic substrate, when it remains adherent and without crack formation.

1. Revisión del estado del arte

1.1. Protección frente a corrosión y oxidación a alta temperatura: Recubrimientos

Aunque el problema de la corrosión no puede ser completamente evitado, los costos generados por la corrosión (paros operacionales, sustituciones de equipos, piezas, etc.) pueden ser reducidos en gran medida mediante el desarrollo y uso de tecnologías que permitan un mejor control de los fenómenos de corrosión. Este mayor control consiste en aumentar la resistencia de los materiales a los medios agresivos por medio del uso de recubrimientos, mediante el desarrollo de aleaciones más resistentes por la incorporación de elementos de aleación o inhibidores de corrosión, etc. [8, 9].

La tendencia actual a aumentar los procesos de operación de los procesos industriales para así aumentar su eficiencia lleva al límite a los materiales empleados como base, en cuanto a su resistencia mecánica y a su resistencia frente a los fenómenos de corrosión y oxidación a alta temperatura. Existen dos posibles soluciones para poder evitar este fenómeno. La primera sería desarrollar aleaciones con mayor resistencia a la corrosión y oxidación en caliente mediante adición de aleantes, con la desventaja de que variaciones en la composición pueden empeorar las propiedades mecánicas de la aleación, a la vez que esta adición de mayor cantidad de aleantes encarece las aleaciones. La segunda solución sería utilizar un material base que presente las propiedades mecánicas necesarias y proteger a éste mediante el empleo de recubrimientos resistentes frente a la corrosión y oxidación [10, 11, 63]. De este modo es posible dividir los requerimientos necesarios para el correcto desarrollo del proceso entre el material base y el recubrimiento protector [10].

Un recubrimiento depositado sobre un sustrato puede definirse como una capa de material superficial capaz de impedir o inhibir la interacción directa entre el sustrato y un medio externo corrosivo que puede provocar en el material desprotegido pérdida de masa por corrosión o a una reducción en sus propiedades mecánicas. Se diferencia de las capas finas depositadas en la superficie en que se denominan capas finas a aquellas con un espesor máximo de 1 μm [12]. Para espesores superiores, se utiliza el término recubrimiento. El objetivo fundamental de los recubrimientos es la modificación de las superficies de los sustratos. La ingeniería de superficies implica modificar las propiedades de la superficie de un material, así como de las regiones cercanas a la superficie [3, 12]. Muchas de las utilidades de los materiales dependen de las características y propiedades de su superficie frente al desgaste y la fricción, y su resistencia a la oxidación/corrosión. Por ejemplo, en el caso de los aceros inoxidables la formación de una pequeña capa de óxido es capaz de proteger el material frente a la corrosión en ciertos ambientes agresivos. En sistemas metálicos, una ventaja de la protección mediante recubrimientos es que mediante su empleo, el sustrato puede optimizarse de forma que se obtenga una mejora de las propiedades (como ductilidad, resistencia mecánica, a la fluencia, etc.) sin tener que limitar la composición química a aquella que sea estrictamente resistente a la oxidación y a la corrosión. Es posible en la actualidad utilizar sustratos más resistentes para una misma

aplicación, donde en el pasado no era posible emplearlas ya que a pesar de sus altas propiedades mecánicas, no eran capaces de resistir en el medio de operación [61].

Los recubrimientos superficiales son utilizados por tanto para mejorar la resistencia a la oxidación y corrosión. No funcionan como barreras inertes, sino que en contacto con el oxígeno del medio forman capas de óxido densas y adherentes, inhibiendo así la difusión de las especies corrosivas hacia el interior. Los materiales que componen el recubrimiento deben contener por lo tanto elementos capaces de formar capas protectoras, de tal modo que no sólo ayuden en la formación de las mismas sino que actúen también como suministro para su continua regeneración. De este modo, el tiempo de vida del recubrimiento y por tanto del sustrato metálico se verán incrementados, gracias a este constante aporte protector capaz de reemplazar las zonas dañadas por el daño térmico o mecánico.

En general la mayoría de los recubrimientos se basa en la formación de capas de óxidos con características protectoras (como su densidad, que sean finas y adherentes, al contrario que las capas de óxido que queremos evitar, como las formadas por cobre o hierro, que son porosas y no adherentes), sobre las superficies metálicas que se encargan de evitar la interacción entre el medio agresivo y el sustrato metálico y al mismo tiempo evitar la difusión de especies agresivas hacia el sustrato y desde el sustrato hacia el exterior. Los recubrimientos se han diseñado principalmente a base de aluminio, cromo, y silicio, ya que son elementos que permiten la formación de capas de óxidos protectores.

El desarrollo de recubrimientos para protección de materiales estructurales frente a oxidación a alta temperatura han venido ganando importancia en los últimos años. En el pasado, superaleaciones de base níquel o cobalto con contenidos de aproximadamente 20% de cromo eran empleadas en aplicaciones donde tanto resistencia mecánica como resistencia frente a la oxidación a alta temperatura eran necesarias, como es el caso de las turbinas de gas, o turbinas de motores de avión. En este tipo de aleaciones, la resistencia mecánica a elevadas temperaturas decae algo más rápidamente que la resistencia a la oxidación. Es por ello que en el pasado la temperatura de las turbinas debía mantenerse por debajo de 871 °C (1600 °F), temperatura a la cual las propiedades mecánicas empiezan a fallar [13]. Es una temperatura aún baja como para que aparezcan fenómenos de oxidación, por lo que era posible que trabajaran durante miles de horas sin sufrir fallos. Pero las nuevas y mejoradas superaleaciones más resistentes se han desarrollado en base a aumentos en las concentraciones de aluminio y titanio, necesarios para formar los precipitados de la fase endurecedora γ' , a expensas del contenido en cromo. Con alrededor del 10% en cromo, pueden ser utilizadas a temperaturas superiores a los 871 °C (1600 °F) sin perder resistencia mecánica. Desafortunadamente, la resistencia a la oxidación disminuye significativamente con respecto a las aleaciones que contenían un 20% de cromo. Para combatir este problema, los recubrimientos comenzaron a ser desarrollados como alternativa para las nuevas aleaciones, en su mayoría como aluminuros producidos por difusión en el sustrato metálico, en un proceso conocido como aluminización. Estos recubrimientos pueden

proporcionar una mayor resistencia a la oxidación y a la sulfidización, y su capacidad protectora ha sido confirmada repetidamente en diversas aplicaciones, incluso con el incremento de las temperaturas de operación de las turbinas [13, 63].

Los recubrimientos desarrollados para la protección de aleaciones frente a oxidación a elevadas temperaturas deben presentar determinadas propiedades, de las cuales caben destacar las siguientes [13]:

1. Resistencia a la formación de grietas: La aparición de defectos en los recubrimientos es la causa de que el tiempo de vida real sea mucho menor que el que debería de alcanzarse teóricamente para un recubrimiento libre de defectos. En los recubrimientos base silicio o aluminio, la aparición de defectos ocurre durante la aplicación del recubrimiento o durante la exposición a elevadas temperaturas. Los ciclos térmicos aumentan las grietas hasta que estas atraviesan el recubrimiento hasta alcanzar el substrato, ocasionando fallos localizados del recubrimiento antes de alcanzar el tiempo de vida teórico del material. En el caso concreto de los recubrimientos base aluminio sobre superaleaciones, éstos presentan una mayor resistencia frente a la aparición de grietas.
2. Bajas tasas de evaporación del óxido protector y de demás constituyentes del recubrimiento: Debe establecerse de antemano como un principio general, que debido a las elevadas energías de activación, a muy alta temperatura tienden a predominar los procesos de vaporización, y a la inversa, a temperaturas intermedias predominan los procesos de difusión. La degradación de los recubrimientos a elevada temperatura por vaporización es aún mayor en ambientes de baja presión, que aceleran la vaporización y además pueden llevar a situaciones en las que la capa protectora no pueda formarse. En el caso de la aluminización en concreto, es preciso superar los 3000°F para que la presión parcial de aluminio en el vapor sea apreciable. El proceso de aluminización es bastante estable.
3. Baja tasa de crecimiento de la película de óxido protectora: Para que un óxido sea protector debe ser resistente frente al transporte de iones tanto de metal como de oxígeno. Esto implica no sólo que los valores de difusividad intrínseca de los iones han de ser reducidos, sino también que la composición del óxido debe ser cercana a la estequiométrica, con un mínimo de defectos de red.
4. Capacidad de auto-recuperación en caso de fallo del recubrimiento: El sistema de protección por recubrimiento ideal es aquel que forma una capa coherente y sólida. Pero como es complicado formar una capa protectora de óxido que permanezca sólida y sin fallos en todas las situaciones, la capacidad de auto-recuperación (capacidad de regenerar la capa de óxido protectora en caso de aparición de grietas superficiales, por ejemplo) es también una característica de gran importancia. Esta capacidad está relacionada con las reservas disponibles de las sustancias formadoras del óxido protector.

5. Velocidades pequeñas de reacción recubrimiento-sustrato: Para tener disponible siempre esta reserva de sustancias formadoras del óxido protector.

El uso de recubrimientos permite mejorar las propiedades del material, al proporcionarle las propiedades adicionales del sistema formado entre capa y sustrato. Cada uno de los componentes de este nuevo sistema aporta unas propiedades al conjunto, es decir, el material base o sustrato puede actuar como un simple soporte mecánico o aportar unas características específicas (resistencia mecánica, propiedades térmicas, etc.); mientras que el recubrimiento ofrece propiedades diferentes y por lo general superiores al sustrato sobre el cual se encuentra depositado.

La introducción teórica introducida a continuación tiene como objetivo establecer los conocimientos básicos necesarios para el entendimiento del proceso llevado a cabo durante el desarrollo de esta Tesis doctoral, así como establecer el estado del arte actual en cuanto a protección de materiales metálicos a elevadas temperaturas. Se trata de investigar la viabilidad y el potencial del desarrollo de sistemas de recubrimiento basados en la utilización de partículas de aluminio que permitan dar resultados que resulten más económicos que los actuales [14].

1.1.1. Estructura y textura necesaria en óxidos protectores

Los procesos de aluminización se basan en un proceso por el cual el material base se protege gracias al enriquecimiento superficial en aluminio, que dará lugar tras ser sometido a alta temperatura a la formación de alúmina. Cualquier proceso de protección basado en la formación de óxidos protectores superficiales, ha de tener en cuenta las propiedades que este óxido superficial presenta.

El carácter protector o no protector de un óxido en formación es la facilidad con la que iones de oxígeno o metálicos pueden atravesar su superficie. Los compuestos de estructura iónica pueden tener una apreciable conductividad iónica debido a la presencia de defectos de Frenkel (combinación de una vacante catiónica y un catión intersticial) o de Schottky (combinación de vacantes aniónicas y catiónicas de forma que se mantenga la estabilidad eléctrica), representados en la figura 1 [77].

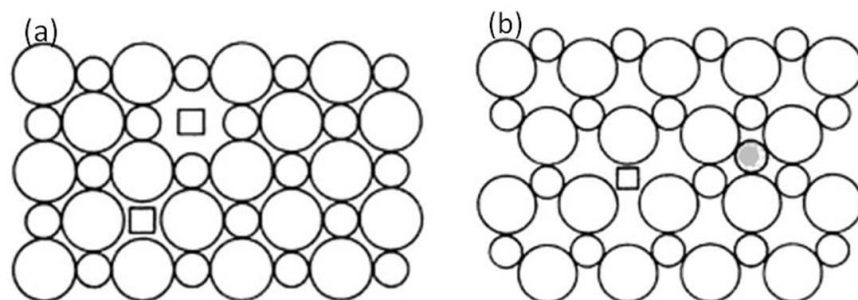


Figura 1: Defectos en cristales iónicos (a) Schottky (b) Frenkel. Las vacantes se indican con cuadrados, y los intersticiales como círculos sombreados (J. R. Davis, High temperatura resistant materials. ASM Int. 1997)

Una vez que se forma la película de óxido y aumenta su espesor, pueden aparecer tensiones en la misma debido a diversas razones [77]:

- Al crecer sobre un sustrato metálico, los óxidos se desarrollan generalmente de forma policristalina. Óxidos policristalinos acumulan estrés a lo largo de las fronteras de grano debido a la distinta velocidad de crecimiento de los mismos, en función de las direcciones preferenciales de crecimiento. Además, por lo general la difusión intergranular es más factible, por lo que el óxido crece preferencialmente en los límites de grano y aumenta el estrés acumulado.
- Debido a inhomogeneidades en la composición de la aleación o del óxido o a la geometría de la superficie, el crecimiento de éste último puede ser desigual y por tanto originar tensiones en la película de óxido.
- La oxidación preferencial de uno de los componentes de una aleación puede variar la composición hasta el punto de dar lugar a transformaciones de fase. También algunos óxidos nuclean con estructura amorfa y con el tiempo y la temperatura cristalizan. El cambio de volumen asociado a las transformaciones de fase implica la aparición de tensiones en la película de óxido.
- Durante los procesos de enfriamiento o calentamiento, y debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre el metal y el óxido, pueden generarse tensiones y acumularse en la película de óxido.

Todo ello puede originar la fractura y fallo de la barrera de óxido protectora, por lo que se ha de evitar. Cuanto mayor sea la concentración de defectos e imperfecciones del óxido, mayor será la movilidad de los distintos elementos a su través. Estructuras con menor concentración de defectos actúan como barrera frente a la difusión [16]. Las superficies han de estar limpias y lisas, y las aleaciones a utilizar han de tener una composición estable y homogénea. La oxidación en el caso del empleo de aleaciones sigue los mismos principios. Aunque puede darse el caso de que el oxígeno ataque preferentemente uno de los componentes de la aleación o formar varias capas de óxidos de los distintos componentes.

Como resumen puede concluirse, que para considerar un óxido como barrera protectora efectiva para un sustrato metálico ha de presentar las siguientes características:

- Elevada estabilidad termodinámica (Valor elevado y negativo para la energía libre de Gibbs de formación del óxido)
- Baja presión de vapor, de forma que el óxido se forme como sólido y no se evapore.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes (Cationes metálicos y aniones corrosivos), de forma que el óxido tenga tasas de crecimiento bajas.
- Elevada temperatura de fusión
- Buena adherencia al sustrato metálico, lo cual implica un coeficiente de expansión térmica cercano y suficiente plasticidad a elevadas temperaturas para evitar la formación de fracturas.

Todo ello debido a que cuando se forma en la superficie metálica un óxido no lo suficientemente adherente y con excesiva porosidad, el oxígeno podrá pasar a su través [16].

Por último, es necesario controlar también qué tipo de óxido protector se genera y sobre qué sustrato metálico se desea depositar. Las técnicas de unión entre cerámicas y metales son cruciales a la hora de generar recubrimientos capaces de permanecer adheridos al sustrato. Los tres puntos básicos a tener en cuenta a la hora de unir este tipo de materiales son la unión a escala atómica, compatibilidad de las redes atómicas y posibilidad de adaptación entre las propiedades físicas de expansión térmica de ambos. Si no se cumplen estos requisitos los recubrimientos se rompen con facilidad debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica, incluso cuando las uniones atómicas son fuertes [15].

1.2. Tipos y procesos de recubrimiento

A la hora de seleccionar el recubrimiento más adecuado, diversos factores han de ser tomados en consideración. El primer factor ha de ser la consideración del medio al que ha de ser expuesto, siendo así necesario analizar qué compuestos pueden tener efectos perjudiciales en el material y si puede ser tener lugar también daño de tipo mecánico. El diseño y el modo de aplicación escogido pueden modificar las propiedades mecánicas y térmicas de un recubrimiento y del material base, y al mismo tiempo su coste de producción. Existe una gran variedad de tipos de recubrimientos, como metálicos orgánicos o cerámicos, así como diversos métodos de aplicación. Durante el desarrollo de esta Tesis doctoral se propone un tipo de recubrimiento aplicado en forma de partículas metálicas, para su posterior transformación en recubrimiento cerámico. Es debido a ello que es en este tipo de recubrimientos donde se ha centrado la investigación.

Los tipos de recubrimientos usados para la protección a altas temperaturas se pueden clasificar en tres categorías principales que son [12, 60]:

- **Difusión.** Formados por difusión entre el sustrato y el material que forma el recubrimiento. Dependiendo de las características de ambos componentes, la difusión puede estar más favorecida en uno u otro sentido, pero en cualquier caso ha de dar lugar a una zona intermedia comunicando y sirviendo de unión entre ambas partes, que ha de servir además como suministro del material formador del recubrimiento. Métodos de aplicación como la cementación en paquetes ("*pack cementation*") dan lugar a este tipo de recubrimientos.
- **Sobrecapa ("*Overlay*").** Se forman por deposición del material de recubrimiento sobre el sustrato. El diseño de los recubrimientos se hace más flexible, y se logra un alto nivel de control sobre su composición. A diferencia de los recubrimientos de difusión requiere algún proceso de interdifusión pero tan sólo para garantizar la adherencia del material.
- **Barreras Térmicas ("*Thermal Barrier Coating*").** Se trata de un tipo de recubrimiento complejo que combina las dos técnicas anteriores. Se describen con más detalle en el capítulo 1.5.

Cada tipo de proceso de recubrimiento tiene sus ventajas y desventajas en función de la futura aplicación. Los recubrimientos por difusión son los que presentan un poder de protección de los materiales menor, como se muestra en la , pero son más económicos y relativamente más sencillos de aplicar. Por ello, el método de protección aplicado ha de considerarse en función de la aplicación final del material [12, 60].

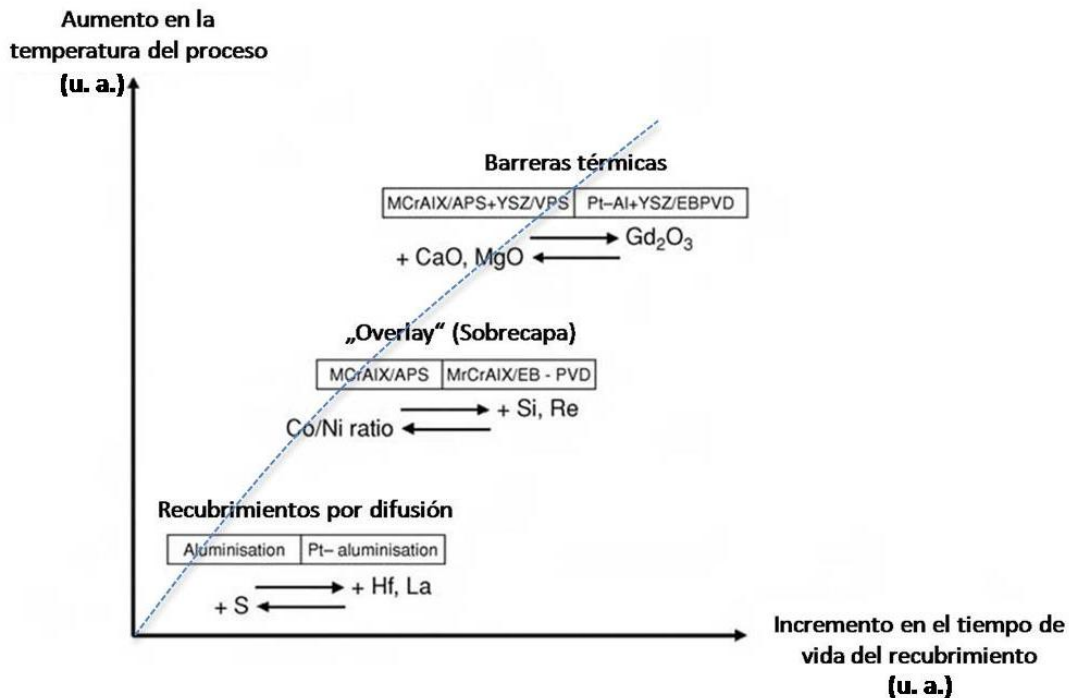


Figura 2: Ilustración esquemática de las tres formas más habituales de recubrimientos protectores empleados en aplicaciones para turbinas, y sus tiempos de vida relativos en función de la temperatura que pueden alcanzar (R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications* (2006) Cambridge University Press)

Una gran variedad de métodos de recubrimiento han sido propuestos e investigados [3, 10, 16]. A continuación se describen algunos de los métodos de recubrimiento más conocidos:

1.2.1. Deposición física en fase vapor (PVD)

Se refieren a la deposición en fase gaseosa mediante procesos físicos. La técnica PVD implica la evaporación, por algún medio físico como aplicación de un haz de electrones (proceso conocido como "*electron beam physical vapour deposition*", EB-PVD), del material a recubrir en atmósfera reducida inerte para depositar el mismo material, o reactiva (por ejemplo nitrógeno, oxígeno, etc.) para depositar un compuesto del material evaporado (nitruro, óxido, etc.) [3, 12, 60]. Tratamientos térmicos posteriores al recubrimiento son utilizados para asegurar la adhesión entre sustrato y recubrimiento.

De este modo se obtienen recubrimientos de elevada pureza y adherencia, y gran flexibilidad en cuanto a materiales a depositar. Debido a la naturaleza del proceso de deposición la estructura del recubrimiento es columnar y perpendicular a la superficie del sustrato, como se observa en la figura 3 [60, 71]. Se trata de un método costoso, para el cual es necesario un equipo de alto vacío.

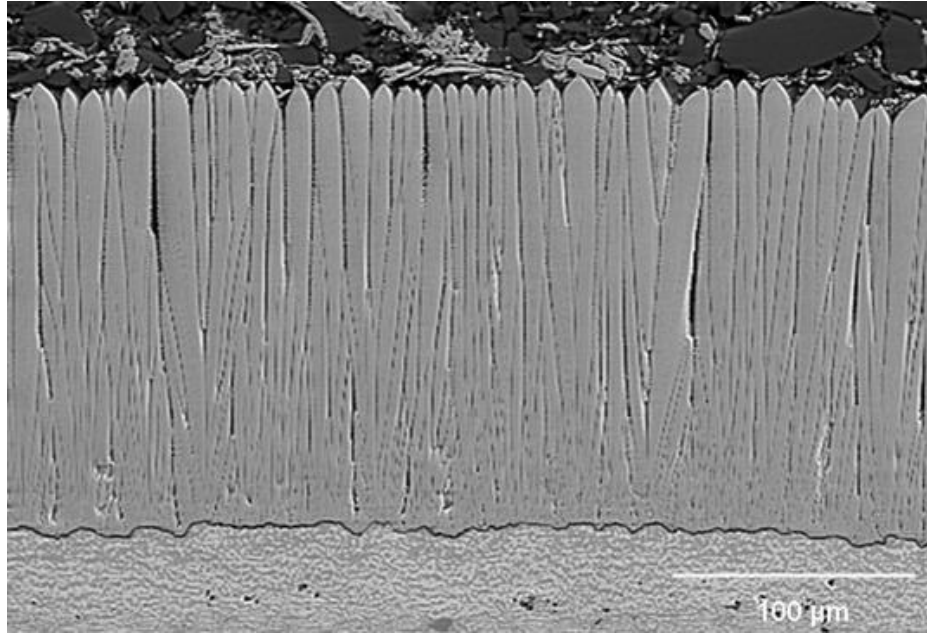


Figura 3: Microestructura típica de un recubrimiento formado por EB-PVD en corte transversal (K. Niessen, M. Gindrat, Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase, Journal of Thermal Spray Technology Vol. 20 Issue 4, 2011, Sulzer Metco AG)

Ejemplos típicos de aplicación es la producción de TiN para reducir el desgaste de las herramientas de corte y conformado [3], así como para la producción de barreras térmicas (TBC)

1.2.2. Deposición química en fase vapor (CVD)

Se refiere a la deposición en fase gaseosa mediante procesos físicos o químicos, esencialmente. La técnica CVD, consiste bien en la descomposición térmica de una especie gaseosa o bien en la reacción de dos especies, en ambos casos, sobre la superficie de la pieza a recubrir, resultando en un depósito sólido y en compuestos volátiles [3, 12, 20]. Esta reacción puede ser activada por calefacción en un horno o a más bajas temperaturas por radiación láser. El esquema de funcionamiento se muestra en la figura 4. Como ejemplo, la deposición de aluminio por CVD ($\text{AlCl}_3 + \text{H}_2$) sobre componentes de turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica se emplea como protección contra la oxidación y la corrosión a alta temperatura [3, 20]. Se trata de un proceso efectivo, que permite fabricar recubrimientos de variedad de materiales y de cualquier grosor, composición uniforme y con elevada pureza y control sobre la microestructura a lo largo de toda la superficie, siendo por tanto un proceso económico y versátil [17].

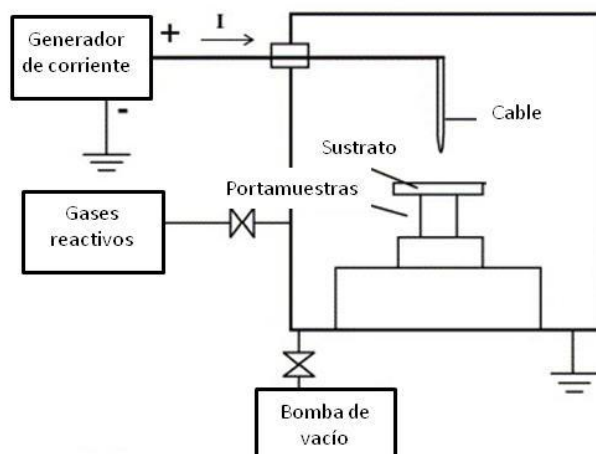


Figura 4: Principio del proceso CVD asistido por plasma. Esquema tomado de M. Noda, M. Umeno, *Diamond and Related Materials* Vol. 14, Issues 11-12, pp. 1791-1794 (2005).

1.2.3. Cementación "pack"

Se trata de un proceso CVD en su nivel más básico [60, 65]. La mezcla tradicional consta de 4 elementos básicos: consiste en introducir la pieza sobre la que queremos formar la capa protectora dentro de un bloque o "paquete" que contiene los elementos a ser depositados (metal pulverulento en este caso, o alguna aleación del metal de recubrimiento), un activador halogenado (sales de haluro, como NH_4Cl o MgF_2), y un diluyente inerte en polvo (como Al_2O_3 o SiO_2) que no reacciona durante la aluminización pero se encarga de dispersar el aluminio y el activador [16, 18, 19, 20, 23, 60, 65]. Al aumentar la temperatura, el activador reacciona con el metal y lo transporta en forma de haluros volátiles a través del medio poroso hasta la superficie del sustrato a recubrir, los cuales se descomponen en su superficie liberando al metal que forma una capa por difusión sobre el sustrato [19, 65]. En función del activador empleado, la cinética del proceso varía [21].

Se trata de un método ampliamente utilizado para recubrimiento de aleaciones para alta temperatura, ya que es eficiente y económica [20, 65]. Presenta ciertas desventajas, como la dificultad a la hora de recubrir piezas de gran tamaño, geometrías complicadas o con canales internos también a recubrir [20]. Un tratamiento térmico posterior de las capas formadas puede proporcionar un grado adicional de control sobre la micro estructura de la capa en las regiones cercanas a la superficie y por lo tanto obtener el espesor óptimo de la capa protectora, la fase más adecuada y la superficie específica necesaria para la aplicación posterior de la pieza. En concreto, la deposición de aluminio representa uno de los métodos de aluminización más empleados [60, 16].

1.2.4. Pinturas

La aplicación de pinturas es una de las técnicas de deposición de recubrimientos más antiguas. No sólo tienen una función estética sino también protectora (frente a corrosión), militar (camuflaje), anti-incrustante en la industria náutica (frente a la fijación de crustáceos y algas en los cascos de los barcos), etc. [3]. Las pinturas son suspensiones compuestas

fundamentalmente por pigmentos orgánicos o inorgánicos, un vehículo fijo que junto a los pigmentos permanece una vez seca la mezcla, disolventes (o vehículo volátil) cuyo único objeto es el de permitir la aplicación de la pintura, y distintos aditivos para mejorar sus propiedades [3, 9]. Un caso particular de las pinturas son aquellas en las que el pigmento está constituido por partículas metálicas y que se conocen como "**slurries**", empleados en la industria aeronáutica y química para protección contra la oxidación y corrosión medioambiental y a alta temperatura [3]. Éstas son mezclas formadas por los elementos que van a ser depositados junto con un vehículo líquido. Se depositan generalmente mediante pintado, "spray" o goteado sobre la superficie a recubrir, y le sigue un tratamiento térmico en una atmósfera protectora para la difusión del aluminio. Este método es ampliamente empleado para la formación de recubrimientos aptos para altas temperaturas en variedad de sustratos. El principal problema es el control del espesor del recubrimiento, y que sea competitivo con la cementación "pack". El interés en los recubrimientos mediante "slurries" se ha visto incrementado debido a la demanda de métodos de obtención de revestimientos económicamente viables. Es por ello que un importante número de programas de investigación se han dedicado a esta materia recientemente, como el proyecto europeo SUPERCOAT [22, 63].

1.2.5. Proyección térmica

Mediante proyección térmica se impulsan partículas micrométricas del recubrimiento mediante un gas portador y se llevan a la temperatura necesaria para que fundan. Al chocar contra la superficie de la pieza, dichas partículas se aplastan y aglomeran formando un recubrimiento [3]. Un esquema del funcionamiento de este sistema se muestra en la figura 5.

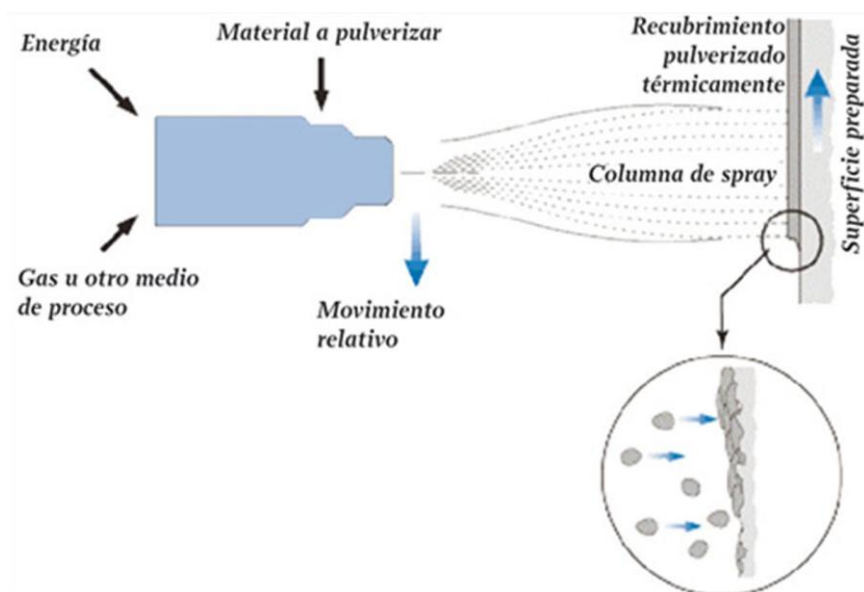


Figura 5: Esquema de la obtención de recubrimientos por proyección térmica (J. Martorell, J. Navarro. Recubrimiento ecológico mediante proyección térmica de alta velocidad (2010) Interempresas MetalMecánica)

Los recubrimientos así formados tienen una estructura en capas con poca porosidad. Resulta conveniente a la hora de depositar barreras térmicas ya que no requiere un equipo de alto vacío como las técnicas CVD. Existen varios tipos entre los que se incluye la proyección térmica por llama, plasma, arco eléctrico, alta velocidad oxcombustible y detonación. Es una técnica muy versátil, ya que se puede depositar cualquier tipo de material sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato [3]. Recubrimientos formados por esta técnica han demostrado dar lugar a capas densas y de gran adherencia al sustrato [49]. Tiene una gran variedad de aplicaciones en todo tipo de industrias como pueden ser la aeronáutica, textil, automovilística, etc. [3].

1.2.6. Criterios de selección de tratamientos superficiales

En la actualidad, el principal criterio que a la hora de decidir si se aplica o no un tratamiento superficial, es el económico. Si reemplazar un componente tiene un coste menor que aplicar el recubrimiento, no resulta rentable su utilización [3]. Los factores a evaluar son:

- El coste añadido
- El incremento del tiempo de vida del componente
- La disminución en la frecuencia de paradas para el recambio de componentes

Por otra parte, para estimar el coste del proceso habrá que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El proceso de deposición debe permitir recubrir todo el componente, para lo cual se han de observar el tamaño y geometría de la pieza.
- En ocasiones es necesario rediseñar o cambiar las especificaciones de un componente para poder aplicar un recubrimiento, lo cual puede incrementar el coste del proceso.
- El tratamiento no debe afectar a las propiedades del sustrato.

Si el tratamiento elegido implica aporte de material al sistema, como es el caso en la mayoría de los recubrimientos por difusión (ya que el recubrimiento no crece tan sólo hacia el interior sino también hacia el exterior), deben tenerse en cuenta todas las características y propiedades del material, resumidas en la figura 6 [3].

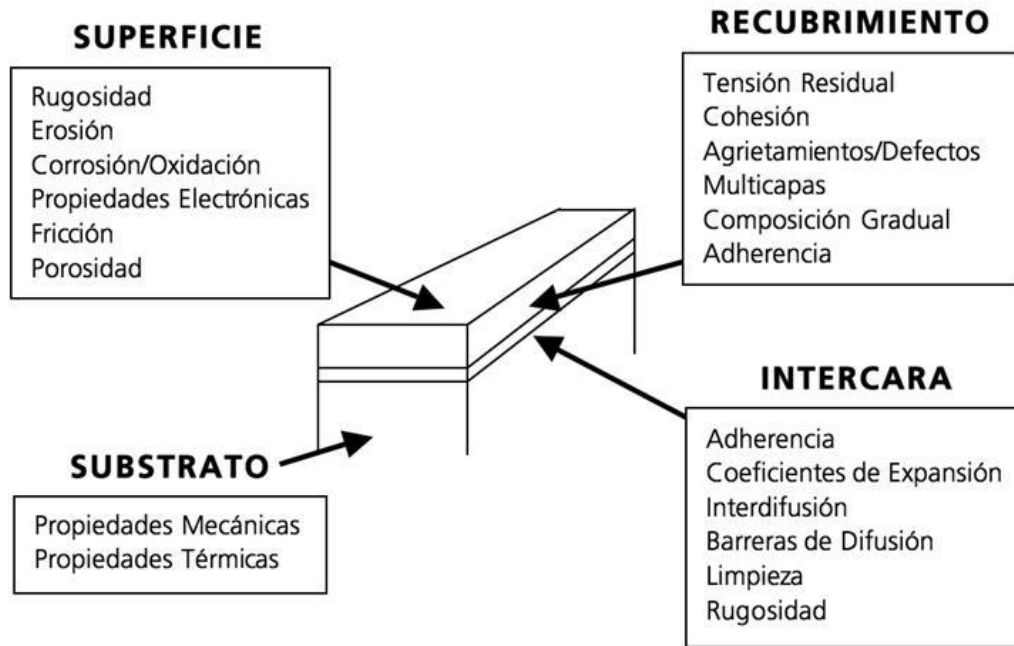


Figura 6: Algunas propiedades estudiadas en la ingeniería de superficies (A. Agüero, Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental, Revista de metalurgia, 43 (1), 2007)

1.3. Recubrimientos por difusión: Aluminización

Los recubrimientos por difusión se forman cuando se producen fenómenos de difusión entre el material del recubrimiento y el sustrato, ya sea del material del recubrimiento hacia el interior del sustrato o por la difusión desde el material base hacia el recubrimiento [23, 60]. Los procesos por difusión a alta temperatura generalmente consisten en enriquecer la superficie del sustrato con elementos tales como aluminio, cromo o silicio, los cuales en ambientes agresivos tienden a formar una película de óxido protector muy estable. Sin embargo, los recubrimientos por difusión de aluminio son los más ampliamente utilizados para protección a altas temperaturas siempre y cuando la conductividad eléctrica de la película de óxido no sea un factor determinante para su futura aplicación [65]. La aluminización en concreto es un proceso de obtención de recubrimientos por difusión, por el cual se deposita una película de aluminio sobre un sustrato metálico de tal forma que se forme una capa de difusión entre el aluminio y el sustrato que haga que ambas fases queden fuertemente adheridas entre sí. Estos recubrimientos de aluminio son depositados generalmente mediante el calentamiento de la pieza a recubrir, las cuales se encuentran en contacto con el material del recubrimiento que puede estar en forma pulverulenta o bien en una atmósfera constituida por un compuesto del material del recubrimiento [23, 60].

La protección por aluminización de la superficie es un proceso bien conocido, y ampliamente utilizado para la producción de recubrimientos sobre aceros y aleaciones base níquel para dar así lugar a la formación de aluminuros de hierro y níquel [24, 25]. El aluminio tiene una elevada resistencia a la oxidación, sulfidización y degradación en soluciones acuosas con presencia de cloruros. Debido a ello, los recubrimientos obtenidos mediante aluminización resultan una opción adecuada para el recubrimiento de aleaciones base hierro o níquel, ya que da lugar a la formación de aluminuros capaces de mejorar la resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente gracias al desarrollo de una fina película de alúmina compacta y de gran adherencia [24, 26, 27]. Pero aunque el aluminizado ha encontrado una extensa aplicación en aceros y superaleaciones para mejorar su resistencia a la oxidación a elevada temperatura y a la sulfidización, los aluminizados simples presentan una resistencia muy baja frente a casos extremos corrosión. Para mejorar este tipo de carencia, se ha tratado de mejorar la adherencia y otras propiedades de las capas de aluminio mediante la modificación de los recubrimientos por la incorporación de otros elementos tales como cromo, silicio, platino y algunos elementos reactivos como itrio y hafnio. La co-deposición de compuestos de cromo-aluminio es una técnica que ha sido muy utilizada en la protección de aceros y aleaciones base níquel contra la oxidación y la corrosión a elevadas temperaturas [13].

1.3.1. Aluminización: Tecnología de "slurries"

La presencia sobre un material de aluminio fácilmente oxidable sobre la superficie de un material, asegura la formación de una capa densa y adherente de alúmina tras su exposición a alta temperatura en atmósfera oxidante [28]. Actualmente, los recubrimientos de aluminio

formados por difusión para protección de metales y aleaciones, son producidos principalmente por cementación "pack" y por procesos "out of pack" [20]. Los procesos de aluminización por *cementación "pack"* han sido las más empleadas, pero presenta importantes desventajas. El polvo mediante el cual se envuelve la pieza a aluminizar tiende a sufrir los procesos de sinterización a las elevadas temperaturas que el proceso requiere. Esto impide la reutilización y hace que las capas obtenidas no siempre sean homogéneas en función de la contracción del polvo [37]. Esta tecnología implica también un mayor control de los procesos. Cuando éstos se encuentran altamente activados (controlado en función del activador empleado) dan lugar a la formación de aluminuros quizás diferentes a los que se desea formar [21, 37]. En el caso de la aluminización sobre aleaciones base hierro puede dar lugar a la formación de aluminuros con elevado contenido en aluminio, más frágiles. En el caso de las aleaciones base níquel puede dar lugar a la formación de fases Ni_3Al_2 en lugar de la fase $\beta\text{-NiAl}$ requerida [37]. Otros métodos, como la aluminización por CVD en lecho fluidizado han demostrado ser capaces de controlar este efecto [37]. El inconveniente es que presentan métodos de aplicación más aparatosos en la mayoría de los casos, aparte de que requieren activadores químicos tóxicos y contaminantes [29].

La aluminización mediante "slurries" representa una alternativa a estos inconvenientes. Ésta técnica ofrece una aluminización sencilla y económica, que implica solamente aplicar el "slurry" sobre el sustrato a aluminizar y someterlo al tratamiento térmico adecuado, por encima de 660 °C en atmósfera protectora [25, 27, 28, 63]. Por encima de esta temperatura, el pigmento de aluminio contenido en la mezcla alcanza la temperatura de fusión y forma aleación con el sustrato metálico, dando lugar a una capa estable formada por intermetálicos de aluminio [28]. El poder formar una capa aluminizada a estas temperaturas supone una ventaja respecto a otras técnicas como el CVD, que requiere temperaturas por encima de 800 °C y que para ciertas aleaciones supone una pérdida de la microestructura necesaria [63]. El espesor y la concentración de aluminio de la zona aluminizada puede ser modificada en función de la concentración de aluminio en la mezcla inicial y/o el tratamiento térmico aplicado [27]. Actualmente existen "slurries" de aluminio comercialmente disponibles [63]. La aluminización mediante "slurries" sobre sustratos austeníticos y ferríticos ha demostrado ser capaz de proporcionar resistencia frente a la oxidación tanto en aire como en presencia de vapor de agua en aplicaciones para turbinas de gas y vapor [26, 27, 63], así como para el recubrimiento de aleaciones base níquel y base cobalto [28]. Experimentos llevados a cabo sobre aleaciones base hierro por el grupo de A. Agüero et al., han demostrado el excelente comportamiento de estos recubrimientos hasta más de 30000 horas [63].

1.3.2. Materiales intermetálicos: Aluminuros

Procesos de aluminización realizados con anterioridad han dado lugar como resultado la formación de aluminuros por difusión del aluminio en el metal [16, 30]. Éstos han de proporcionar protección al metal frente a los fenómenos de corrosión y oxidación gracias a la formación de una película superficial de alúmina, pero a su vez han de ser conocidos su

comportamiento y propiedades, ya que han de servir como material conector entre el material cerámico y el metal. Estos intermetálicos formados durante los fenómenos de aluminización son el material definido como "bond coat" en el capítulo 1.5, y que como se justifica en este punto, ha de cumplir con gran número de requisitos.

Por este motivo van a analizarse los diferentes compuestos intermetálicos de relevancia para el desarrollo de éste trabajo. Según una sencilla definición, los materiales intermetálicos son compuestos metálicos cuyas estructuras cristalinas difieren de las de los metales que los constituyeron [31]. Los materiales intermetálicos son fases de aleación ordenadas, formados a partir de dos o más elementos metálicos y con relaciones atómicas enteras y bien definidas. Su característica principal es que mantienen su composición química y microestructura hasta temperaturas cercanas al punto de fusión, dando lugar por ello a líneas características en los diagramas de fases, que forman regiones de existencia de estos compuestos alargadas y verticales. Poseen una estructura cristalográfica con orden de largo alcance, la cual hace que los coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación desordenada, proporcionándoles una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas (y por tanto elevada temperatura de fusión) y buena resistencia a la fluencia. Combinan, además, propiedades como baja densidad, elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son la escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente, son extremadamente frágiles [32].

Hay evidencia experimental que demuestra que las propiedades mecánicas de los intermetálicos multifásicos son mejores que las de los intermetálicos monofásicos. Esto es especialmente claro en el caso de los aluminuros de níquel y de titanio. Por ello, una de las líneas de investigación actual es el desarrollo de intermetálicos con más de una fase, mediante el control del proceso y de la composición [32].

1.3.2.1. *Reseña histórica*

Los materiales intermetálicos se han utilizado repetidamente desde el principio del desarrollo metalúrgico. Se convirtieron en un objeto importante de investigación gracias al desarrollo de la metalúrgica física durante el siglo pasado. En el comienzo del siglo XX se inició un trabajo intensivo y a gran escala, iniciado por Tamman en Alemania y por Kurnakov en Rusia. Durante la primera mitad del siglo se desarrollaron estudios sobre la estabilidad de las distintas fases, sus equilibrios y las reacciones de fase, para así poder establecer los correspondientes diagramas de fase y estudiar sus diversas propiedades. Se descubrió así que la extraordinaria dureza de los materiales intermetálicos iba acompañada de una fragilidad inusual. A principios de los años 50 se inició una gran actividad en el estudio de su potencial en aplicaciones estructurales. Se identificaron fases prometedoras, pero en todo momento la fragilidad de estos materiales a temperatura ambiente frenaba un mayor desarrollo de los mismos, produciéndose así un importante declive a finales de los años 60 [33].

A principios de los años 80, tras el descubrimiento de que pequeñas adiciones de boro ductilizaban el Ni_3Al , un material que ya fue durante los años 50 largamente estudiado por sus excelentes propiedades, se produce un resurgimiento del interés por estos materiales y de sus posibles aplicaciones. En los últimos años la investigación y el desarrollo de los materiales intermetálicos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas se han visto favorecidas por las demandas de la industria aeroespacial, de materiales alternativos a las superaleaciones con el objetivo de desarrollar materiales más ligeros, más resistentes y con una temperatura de trabajo superior. La actividad desarrollada es tal que están identificados en la literatura una enorme cantidad de intermetálicos, aunque sólo unos pocos se han considerado potencialmente candidatos para aplicaciones estructurales a intermedias y elevadas temperaturas [33].

1.3.2.2. Consideraciones generales

Un compuesto intermetálico se forma debido a que la fuerza del enlace entre átomos de distintas clases es mayor que en átomos de la misma clase. En consecuencia, los intermetálicos forman estructuras cristalinas con distribuciones ordenadas de átomos, en las cuales cada tipo de átomo se rodea preferentemente de átomos de otras clases [34]. Un ejemplo se puede ver en la figura 7.

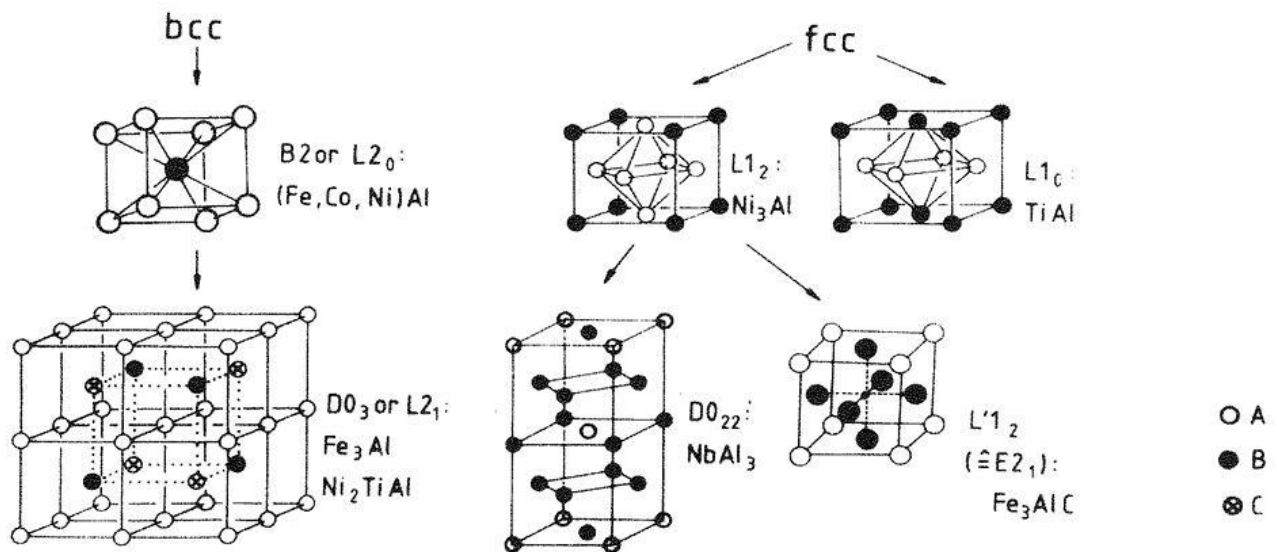


Figura 7: Ejemplos simples de estructuras cristalinas en intermetálicos, derivadas de las estructuras bcc y fcc respectivamente, con casos típicos. (G. Sauthoff, Z. Metallkd. 80, 337-334, 1989).

La estructura cristalina de un intermetálico está determinada por la fuerza y el tipo de enlace del cristal, la cual a su vez depende de la configuración electrónica particular. No puede esperarse que todos los intermetálicos presenten los mismos enlaces metálicos que formaban los metales que los constituyeron. La relación entre el tipo de estructura y las propiedades atómicas de los átomos constituyentes no es algo sencillo de establecer, por lo que han sido empleados diversos criterios a la hora de correlacionar el tipo de estructura y el tipo de fase formado para, por ejemplo, poder predecir la estructura cristalina de una determinada fase. Es por esto que aparecen diversos tipos de clasificación de intermetálicos,

dependiendo del criterio seguido, en la que se distinguen por ejemplo las fases Zintl, las fases Hume-Rothery, las fases Kurnakov o las fases Frank-Kaspar. Pero el carácter del enlace y la estructura cristalina pueden predecirse sólo mediante métodos lentos y costosos en base a la mecánica cuántica [33]. El que haya diversos métodos y criterios de clasificación, hace que ésta sea algo ambigua, y no vamos por tanto a estudiarlo en detalle en este capítulo. En resumen puede decirse que los intermetálicos no forman en absoluto un grupo homogéneo de materiales, sino que engloban a una gran variedad de fases, las cuales difieren tanto en el tipo de enlace y estructura cristalina como en sus propiedades. Las propiedades de este tipo de material no pueden discutirse por tanto de una forma general, sino que han de ser considerados grupos específicos de intermetálicos para poder tratar sus diferentes características. A la hora de decidir qué intermetálico es el más adecuado para una aplicación deseada, o saber qué cualidades nos proporcionará un intermetálico en caso de aparecer como subproducto de una reacción, se deberán analizar sus propiedades de forma independiente e individual [33].

El problema de los materiales intermetálicos es su elevada fragilidad, la cual hace su procesamiento y trabajado difícil o imposible. Son menos frágiles que los cerámicos debido a que presentan enlaces atómicos parcialmente metálicos en lugar de covalentes o iónicos, pero la deformación plástica es más difícil que en el caso de elementos metálicos o aleaciones metálicas convencionales debido a que los enlaces son más rígidos y a la distribución atómica de alto orden resultante, que da lugar a estructuras cristalinas más complejas [35]. La experiencia demuestra que la fragilidad de los intermetálicos aumenta según la simetría de la red cristalina disminuye y según el tamaño de la celda unidad aumenta [36]. Es debido a esto que para el desarrollo de materiales estructurales serían más adecuados intermetálicos con mayor simetría cristalina (fases cúbicas generalmente) y celda unidad de menor tamaño, aunque incluso a pesar de ello la fragilidad sigue siendo un problema. Un material sufre fractura frágil cuando la deformación plástica y relajación de tensiones no son posibles. Esto sucede por lo general si el número y/o la movilidad de las dislocaciones es reducida, y/o si el número de sistemas de deslizamiento es insuficiente. En compuestos intermetálicos, la deformación plástica se ve impedida por estructuras de superdislocaciones complejas, que impiden el deslizamiento mediante diferentes procesos. Como estos parámetros dependen no sólo de la estructura y simetría cristalina sino también de las características específicas de cada fase formada, el criterio a la hora de la selección de fases y de variación de la composición mediante adición de aleantes ha de ser obtener fases ricas en dislocaciones y sistemas de deslizamiento. Otra causa de la escasa ductilidad en policristales de estos materiales es la debilidad de las fronteras de grano y demás heterogeneidades microestructurales, que pueden generar deformación localizada y concentración de tensiones [32].

En contacto con la atmósfera pueden sufrir segregación de impurezas provenientes de ésta, incrementando la fragilidad del material. Este es un problema importante en el caso de intermetálicos, más aún si se pretende obtener materiales resistentes a elevadas

temperaturas. Esta resistencia puede lograrse mediante adiciones de determinados elementos, como por ejemplo cromo, aluminio o silicio. Pero al ser el cromo un elemento volátil a temperaturas por encima de los 1000°C y debido a que el silicio puede formar silicatos de baja temperatura de fusión, son los aluminuros los compuestos más favorecidos a la hora de formar intermetálicos resistentes frente a la oxidación a elevadas temperaturas. Los aluminuros son compuestos capaces de oxidarse para formar una capa superficial de óxido de aluminio o alúmina, la cual posee excelentes propiedades protectoras. Es por ello que los aluminuros aparecen como uno de los intermetálicos más adecuados para su aplicación a elevadas temperaturas, tanto por su menor fragilidad en comparación con otros intermetálicos, como por su mayor resistencia frente a la oxidación y corrosión a elevadas temperaturas.

Durante un proceso de aluminización, el aluminio difunde desde la superficie del sustrato hacia el interior, formando en su camino una serie de compuestos intermetálicos de mayor o menor riqueza en aluminio en función de la distancia a la superficie, y de las condiciones del tratamiento térmico que pueden acentuar el proceso de difusión. La capa protectora de alúmina se forma por oxidación del aluminio contenido en las fases en contacto con la atmósfera oxidante. Del grado de fragilidad de estos compuestos intermetálicos formados sobre el sustrato, de su resistencia a la oxidación y a la corrosión a elevadas temperaturas, y de su adhesión al sustrato dependerán en gran medida las propiedades protectoras de los recubrimientos obtenidos en la realización de esta Tesis. Teóricamente, cuanto mayor sea su resistencia mecánica mayor será la estabilidad de las capas formadas, pero en el caso de los materiales intermetálicos un aumento en la resistencia conlleva un aumento en su fragilidad. Ha de encontrarse un compromiso entre ambos parámetros.

En general, la mayor actividad científica se ha desarrollado sobre aluminuros con estructuras derivadas de la fcc, seguidos por aquellos que presentan estructuras derivadas de la bcc. La razón es sencilla y se debe a que los metales con estructura fcc y bcc son más dúctiles que los que poseen estructuras más complejas, por lo que la mayoría de las aleaciones empleadas en aplicaciones estructurales a alta temperatura poseen estructuras fcc o bcc y sólo unas pocas hcp. Por analogía se supuso que algo similar ocurriría con los intermetálicos y éste ha sido el criterio seguido en la elección de intermetálicos a investigar [32].

A pesar del gran rango de intermetálicos posible, son los aluminuros de níquel, hierro y titanio los considerados como más prometedores para aplicaciones estructurales en las que se requieran buena relación resistencia mecánica/masa, y resistencia frente a la corrosión y oxidación a elevadas temperaturas. Sus propiedades pueden considerarse entre las que poseen los materiales cerámicos avanzados y las súper aleaciones de níquel, aunque a temperaturas intermedias no pueden competir por el momento con las superaleaciones por la limitación que representa su baja resistencia a fluencia. No obstante, dada su buena resistencia a la fatiga térmica estos materiales en forma monocristalina son adecuados para la fabricación de piezas que trabajen a alta temperatura y en atmósferas oxidantes. Líneas

de investigación prioritarias son la obtención de películas protectoras para mejorar la ductilidad a temperaturas intermedias y la mejora de propiedades en fluencia [34].

En un proceso de aluminización como el desarrollado en esta Tesis, los compuestos formados susceptibles de afectar al comportamiento de los diferentes sustratos son aluminuros de hierro o níquel principalmente. Al producir recubrimientos por aluminización sobre los sustratos metálicos definidos en el capítulo 1.4, los compuestos intermetálicos que esperan obtenerse serán definidos en los siguientes apartados.

1.3.2.3. Aluminuros de níquel

El uso de intermetálicos de níquel-aluminio es habitual en aplicaciones para protección de álabes de turbinas situados en las zonas calientes de los motores [37]. Sobre sustratos base níquel, los intermetálicos de aluminio más importantes son los descritos a continuación.

1.3.2.3.1. Ni_3Al (γ')

Este es el compuesto intermetálico más estudiado y conocido, ya que durante mucho tiempo ha sido utilizado como fase endurecedora en súper aleaciones y a que sus problemas de ductilidad pueden reducirse mediante microaleación con boro.

El Ni_3Al , más conocido como fase γ' , tiene una estructura ordenada tipo fcc cúbica centrada en las caras reflejada en el ejemplo de la figura 7. Las desviaciones respecto al sistema estequiométrico original se acomodan por distintos tipos de defectos, en los que átomos de distinta clase intercambian posiciones [38].

Debido a esta estructura cúbica centrada en las caras ocupando los átomos de níquel las posiciones del centro de las caras y los átomos de aluminio los vértices, y a la fuerza de enlace característica de esta estructura, este material posee la propiedad singular de que su límite elástico aumenta con la temperatura alcanzando un máximo que se sitúa hacia los 650°C. Este fenómeno se conoce como fenómeno del comportamiento anómalo del límite elástico, y se representa en la figura 8. Tras superar esta temperatura, el límite elástico va recuperando su valor habitual [32].

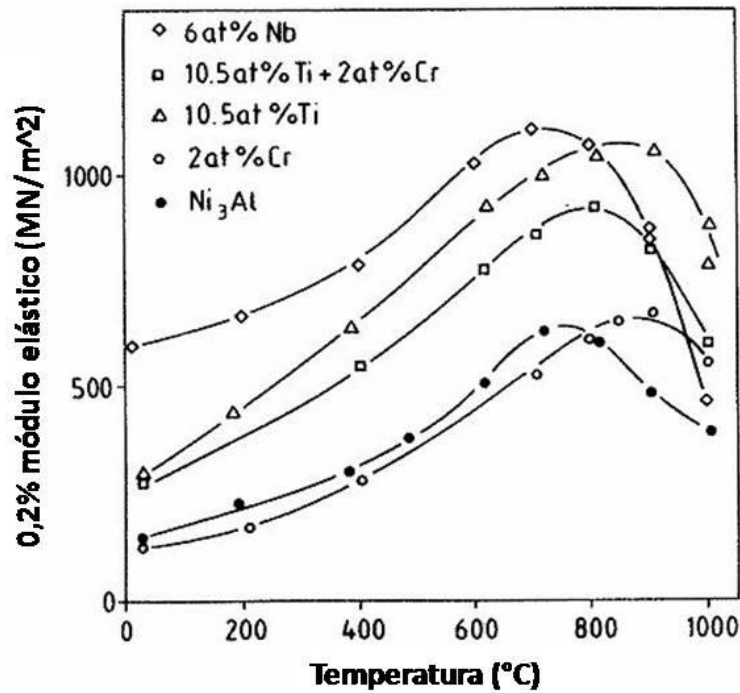


Figura 8: Dependencia del límite elástico con la temperatura para Ni_3Al policristalino puro y con diversos elementos de aleación (P. H. Thornton, R. G. Davies, T. L. Johnston. Metall Trans. 1, 207-218, 1970)

Se mantiene ordenado hasta la temperatura de fusión, 1383 °C, a partir de la cual funde de manera incongruente como vemos en el diagrama de fases Al-Ni de la figura 9.

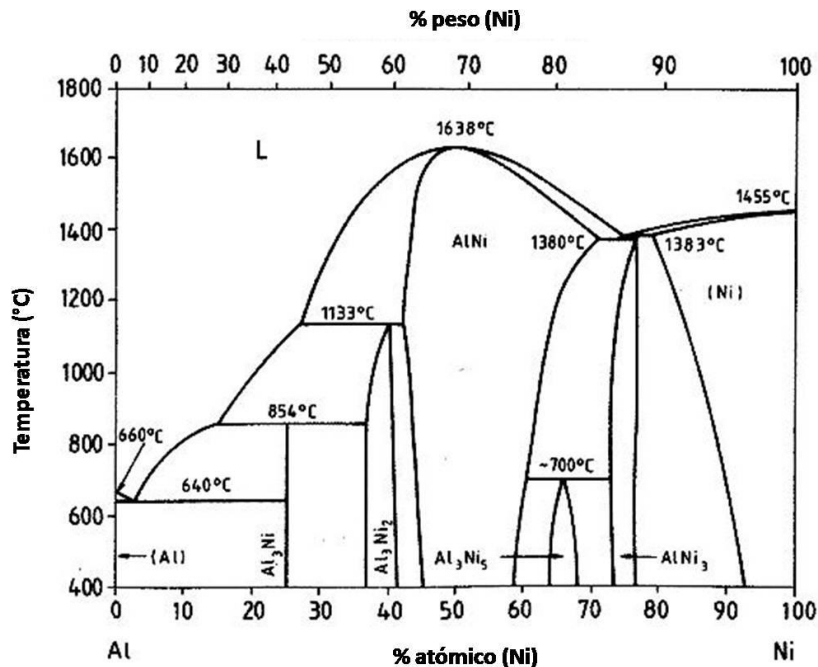


Figura 9: Diagrama de fases binario Ni-Al (G. Sauthoff, Intermetallics, VCH, 1995)

Tabla 1: Descripción de las fases del sistema binario Ni-Al (A partir de H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM int. 2000)

Fase	%at. Ni	Modelo
Al	0	Cu
Al ₃ Ni	25	Fe ₃ C
Al ₃ Ni ₂	37-42	Al ₃ Ni ₂
AlNi	42-69	CsCl
Al ₃ Ni ₅	64-68	Ga ₃ Pt ₅
AlNi ₃	72-77	AuCu ₃
Ni	80-100	W

El Ni₃Al monocristalino es un material dúctil, es el material policristalino el que presenta extrema fragilidad asociada a la debilidad de los límites de grano [39]. Entre los principales inconvenientes que presenta este material es su gran fragilidad a temperatura ambiente cuando el material es policristalino. Por ello, otra de las propiedades más estudiadas del Ni₃Al es la ductilización que sufre mediante adición de boro. En 1979 Aoki e Izumi descubrieron que pequeñas adiciones de boro mejoran este comportamiento y desde entonces se han realizado numerosos estudios [40]. Mediante adición de boro se puede lograr una reducción de la fragilidad del material policristalino, con un máximo para adiciones de un 0,1% de boro en peso [33]. Algunos autores indican que se puede eliminar la fragilidad del Ni₃Al procesándolo por técnicas de solidificación unidireccional, obteniendo granos columnares. En estas condiciones, el material presenta una fractura dúctil transgranular como consecuencia de la menor concentración de tensiones en las fronteras de grano, por ser de bajo ángulo [41].

Aspectos interesantes del Ni₃Al son su buena resistencia a la oxidación al aire, mediante la formación de películas protectoras de óxidos ricos en aluminio, y que presenta un alto coeficiente de endurecimiento, en especial desde temperatura ambiente hasta 200 °C [42]. Las súper aleaciones de níquel tienen generalmente una densidad en torno a 7,9-9,1 g/cc, la mientras que la fase γ' posee una densidad de 7,5 g/cc, sólo ligeramente inferior [33]. Todas estas propiedades permiten considerar al Ni₃Al apto para su empleo en una amplia gama de aplicaciones a elevadas temperaturas, tales como turbinas de gas y de vapor y otras piezas de motores, así como para componentes empleados en ambientes corrosivos. Pero a elevadas temperaturas en presencia de atmósferas oxidantes su comportamiento es peor, debido principalmente a la fragilización por segregación de impurezas en los límites de grano.

La figura 10 representa los datos de oxidación para aleaciones binarias Ni-Al en función de la temperatura y la composición. La capa protectora externa de alúmina sólo puede mantenerse mediante contenidos suficientes de aluminio o temperaturas considerablemente altas. Las zonas rayadas indican que los límites en esta representación no son exactos, sino que tienen un intervalo en el que pueden modificarse debido a las condiciones superficiales [59].

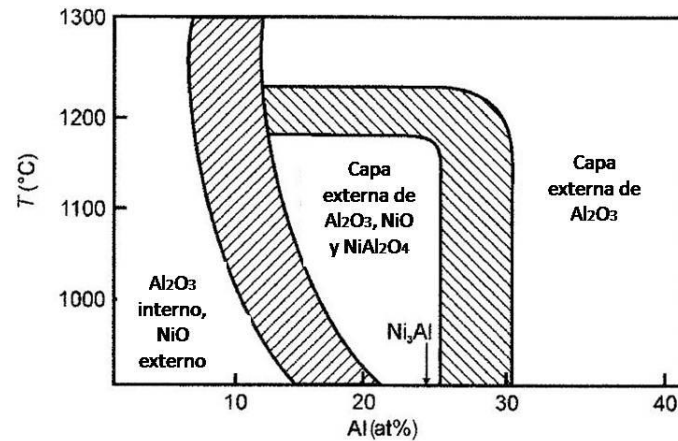


Figura 10: Efecto de la oxidación en aleaciones binarias Al-Ni (N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, 2nd ed. 2006)

Según esta figura, para concentraciones de aluminio elevadas o para temperaturas superiores a 1200 °C se forma una capa de alúmina sin impurezas en su composición. Sin embargo, la fase γ' forma entre los 950-1200 °C una mezcla entre NiO, Al_2O_3 y NiAl_2O_4 . La alúmina formada en este caso crece de forma direccional, con estructura columnar. Adiciones de cromo en aleaciones Ni-Al pueden mejorar el comportamiento frente a la oxidación, ya que favorecen la formación de la alúmina para concentraciones de aluminio mucho menores como se representa en el diagrama de fases ternario Ni-Cr-Al de la figura 11 [59].

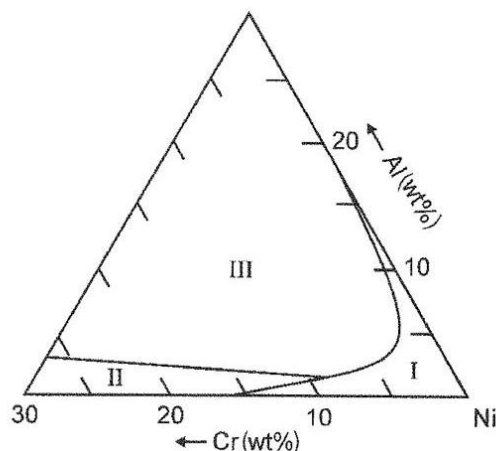


Figura 11: Efecto de la oxidación sobre aleaciones ternarias Ni-Cr-Al. I) Capa externa de NiO, capa interna de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$; II) Capa externa de Cr_2O_3 , capa interna de Al_2O_3 ; III) capa externa de Al_2O_3 . (N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, 2nd ed. 2006)

1.3.2.3.2. NiAl (β)

Como se observa en el diagrama de fases de la figura 9, la fase NiAl o fase β , posee un extenso intervalo de existencia, y funde de forma congruente a la temperatura aproximada de 1640 °C. Posee una estructura cúbica ordenada, con fuertes enlaces Al-Ni y alto nivel de ordenación atómica, lo cual se demuestra al presentar una mayor temperatura de fusión que sus elementos constituyentes. Las desviaciones con respecto a la composición estequiométrica inicial se deben a defectos de antiestructura. Posee una densidad de 5,9 g/cc, menor que en el caso de la fase γ' y bastante inferior en comparación con la densidad de las aleaciones base níquel convencionales [38].

Este intermetálico es el principal constituyente de los recubrimientos resistentes a la oxidación a altas temperaturas. Presenta una excelente resistencia a la oxidación debido a que forma una película de alúmina sobre su superficie en el primer instante en el que comienza a sufrir procesos de oxidación, como se representa en la figura 10. La oxidación de la fase NiAl es en cierta manera única, ya que incluso a temperaturas superiores a 1000 °C, la película protectora de alúmina contiene una cantidad insignificante de óxidos intermedios de níquel, es prácticamente pura. Crece además con una estructura más rígida, compacta, no de forma columnar como en el caso de la fase γ' [59].

En este caso, el principal inconveniente es su escasa ductilidad a temperatura ambiente, causa por lo que sus aplicaciones son muy limitadas. En este caso, la fragilidad no está relacionada con la debilidad de las fronteras de grano, sino con el escaso número de sistemas de deslizamiento. El movimiento de las dislocaciones está fuertemente orientado, y ocurre predominantemente en la dirección $\langle 100 \rangle$. Teniendo en cuenta su elevado grado de ordenación atómica y esta fuerte direccionalidad de los sistemas de deslizamiento, la probabilidad de creación y movimiento de dislocaciones en este material es reducido, y de igual modo presenta elevada resistencia y baja ductilidad. Hay estudios que muestran que la ductilidad crece a medida que disminuye el tamaño de grano por debajo de 20 μm . La transición dúctil-frágil tiene lugar en el intervalo 300-600 °C, la temperatura depende de la estequiometría y del tamaño de grano [32].

Al poseer el NiAl un extenso campo de existencia, mantiene diversos equilibrios con otras fases, tanto a baja como a elevada temperatura [25, 43]. Una de las principales características de la fase NiAl aparece para composiciones entre 60-70% de níquel. Cuando se encuentra sobresaturado de esta forma, puede sufrir una transformación martensítica a Ni_3Al o Ni_5Al_3 si es sometido a un recocido a elevadas temperaturas seguido de un templeado rápido hasta temperatura ambiente [43]. La adición de aleantes puede modificar las condiciones para esta transformación martensítica, impedirla o potenciarla, así como ciertos aleantes pueden ser capaces de estabilizar la fase β con respecto a la γ' y viceversa. En este caso, la adición de boro cambia el mecanismo de fractura de intergranular a transgranular, pero no lo mejora. La reducción de la fragilidad de este material se logra mediante aleantes

estabilizadores de la fase γ' . Pequeñas cantidades de esta fase presentes en los límites de grano parecen acomodar la deformación plástica local e inhibir la nucleación de grietas [44].

Tanto la fase γ' como la fase β han sido ampliamente estudiados para su aplicación en el campo de los TBCs. Uno de los mecanismos de degradación descubiertos recientemente es debido a la aparición de estas fases. Los sistemas de protección por barrera térmica fallan generalmente por una disminución en la concentración de aluminio, ya que debido a ello el "bond coat" no es capaz de formar el óxido protector y de mantener la adherencia con la YSZ depositada (definido en el capítulo 1.5). Esta pérdida de aluminio en el "bond coat" se ha relacionado con la difusión del mismo hacia el sustrato base níquel. Por lo general, tras la deposición de la YSZ, el "bond coat" es químicamente homogéneo y posee la estructura cristalina β -AlNi (B2). Tras ser expuesto a elevadas temperaturas, es susceptible de sufrir la transformación parcial en fase γ' -Ni₃Al, mientras que la fase β remanente posee estructura martensítica. Así, las fases de níquel del "bond coat" sufren una transformación a fases más pobres en aluminio, en este caso la fase γ' . Esto causa el fallo del sistema, en primer lugar por la incapacidad del "bond coat" de formar la capa protectora de Al₂O₃, y en segundo lugar porque hay un cambio de volumen en las fases que produce una ondulación de la superficie y por tanto el desprendimiento del recubrimiento. Este efecto se ilustra en la figura 12 [71].

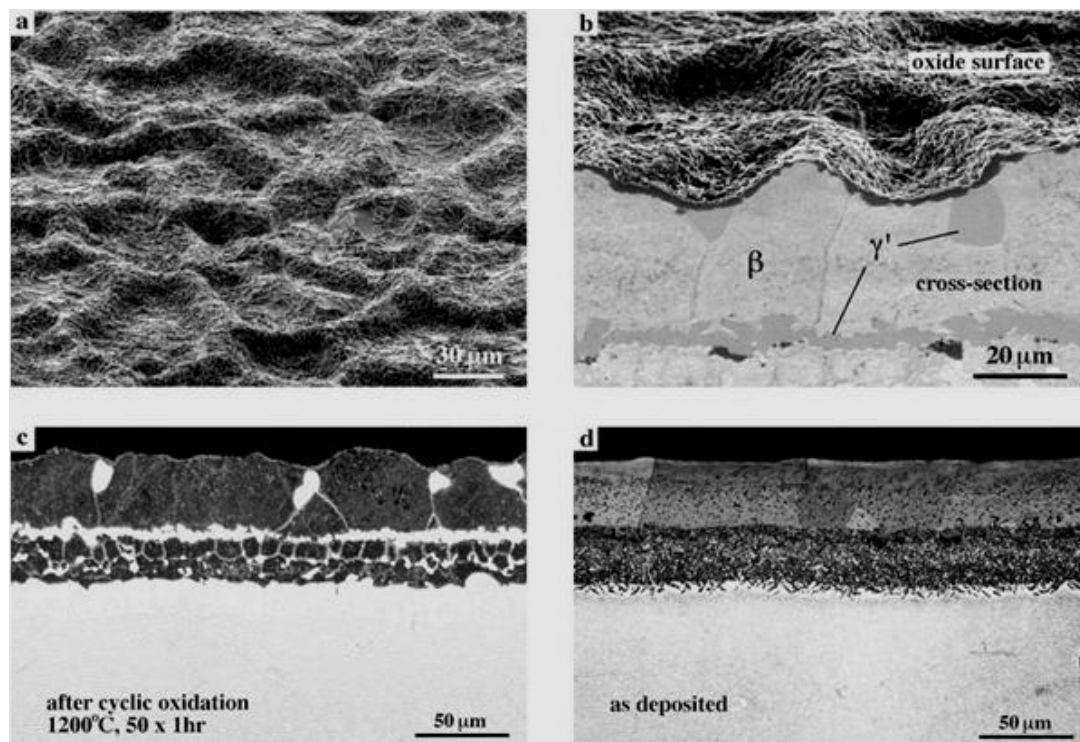


Figura 12: "Bond coat" tras 50 ciclos de 1h a 1200°C (a) Rugosidad superficial; (b) corte transversal mostrando una capa de óxido, la fase γ' revelada por ataque químico, y fuerte ondulación de la superficie; (c, d) Micrografías ópticas del corte transversal antes y después de la oxidación cíclica. La fase β corresponde a las zonas oscuras en la imagen, la fase γ' a las zonas blancas. (D. R. Clarke, C. G. Levi. Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33: 383-417)

1.3.2.4. Aluminuros de hierro

El acero es uno de los materiales más empleados en construcción. El aluminio por su parte va ganando importancia gracias a su combinación entre elevadas propiedades mecánicas y reducido peso. El estudio de los materiales intermetálicos Fe-Al se ha desarrollado en gran parte debido a la importancia del desarrollo y mejora de las técnicas de unión de ambos materiales, así como a la inevitabilidad de la aparición de estas fases Fe-Al en aquellos procesos que implican aplicación de calor. Al aplicar calor al sistema, las redes atómicas se transforman para dar lugar a fases mixtas. En el caso de hierro (estructura BCC hasta 911 °C) y del aluminio (estructura FCC), estas fases mixtas se caracterizan por su elevada dureza y baja ductilidad [45]. El interés en los aluminuros de hierro como materiales de recubrimiento radica en su bajo coste, relativa baja densidad y buena resistencia frente a oxidación y corrosión, gracias a la formación superficial de una película de alúmina [46]. Debido a su excelente resistencia frente a la oxidación, los aluminuros de hierro han sido objeto de estudio, con el fin de determinar sus posibles aplicaciones tanto estructurales como funcionales.

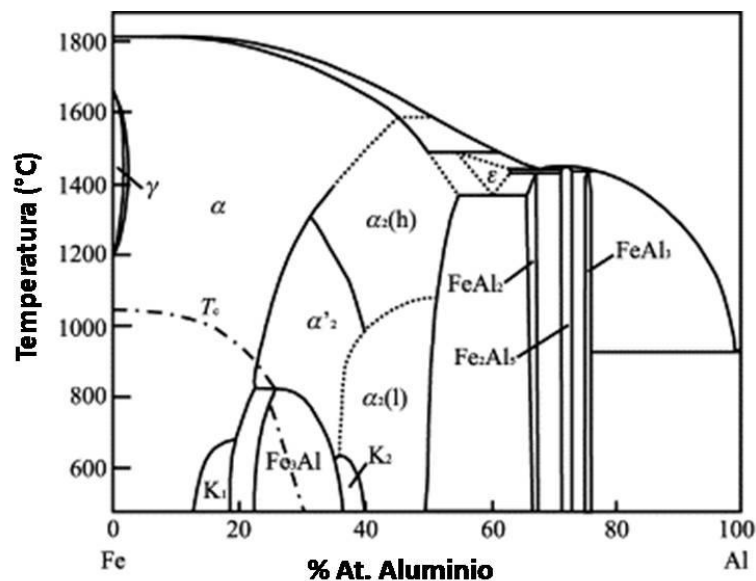


Figura 13: Diagrama de fases binario Al-Fe (O. Kubaschewski. Iron-binary phase diagrams. Springer,1982)

Tabla 2: Descripción de las fases del sistema binario Al-Fe (H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM int. 2000)

Fase	%at. Al	Modelo
α Fe	0-45	W
γ Fe	0-1,3	Cu
Fe ₃ Al	23-34	BiF ₃
FeAl	23,3-55	CsCl

FeAl_2	66-66,9	Al_2Fe
Fe_2Al_5	70-73	-
FeAl_3	74,5-76,6	-
Al	100	Cu

1.3.2.4.1. Fe_3Al

Este compuesto se forma para concentraciones de aluminio alrededor del 23-34 at%, como se observa en la tabla 2, por reacciones de ordenamiento en estado sólido durante el enfriamiento. La disolución sólida desordenada BCC, estable por encima de 800 °C, se transforma primero en la fase FeAl , estable entre 800-550 °C, y después en la fase Fe_3Al . La temperatura de ordenamiento estructural es mucho menor que la temperatura de fusión, lo que indica enlaces más débiles entre átomos de distintas clases en comparación con las aleaciones de níquel. Esta temperatura de aproximadamente 550 °C para el compuesto binario, puede aumentar hasta 250 °C por encima de este valor mediante adiciones de un tercer elemento, en particular cromo, molibdeno, manganeso, titanio o silicio [33].

Este material presenta una permeabilidad magnética extremadamente alta, lo que le convierte en un material de bastante utilidad en aplicaciones magnéticas [47]. También es posible considerarlo como material estructural, ya que no sólo presenta una mayor resistencia mecánica en comparación con las aleaciones de hierro, sino que posee además una excelente resistencia frente a oxidación y sulfidización gracias a la formación de una capa de alúmina muy adherente [34, 48]. Otras ventajas son el bajo coste del material y una menor densidad, en comparación con los aceros inoxidable. Por todo ello han sido considerados como potenciales materiales estructurales para aplicaciones en la industria petroquímica, plantas de producción de energía, industria del automóvil, etc. Presentan la desventaja de su reducida ductilidad a temperatura ambiente, su drástica pérdida de resistencia a temperaturas por encima de 600 °C, y una inadecuada resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas [34]. La ductilidad del Fe_3Al varía con facilidad, depende en gran medida del medio que lo rodea. Incluso pequeñas cantidades de humedad ambiental pueden provocar su fragilización [33]. Por todo ello, recubrimientos basados en este material para aplicaciones en energías fósiles han sido ampliamente investigados, donde materiales menos resistentes a oxidación y sulfidización pero con adecuadas propiedades mecánicas pueden ser empleados [49]. Presenta el inconveniente de un elevado grado de desprendimiento de las capas incluso tras adiciones de elementos reactivos como Zr, Y o Y_2O_3 , cuya capacidad de mejorar la adhesión de los recubrimientos es conocida, debido a su elevado coeficiente de expansión térmica [48].

1.3.2.4.2. FeAl

Esta fase está estrechamente relacionada con la fase NiAl, ya que ambas presentan estructura similar y una miscibilidad mutua total. Pero aún así, presentan diferentes comportamientos. La fase FeAl funde de forma incongruente en contraste con la fase NiAl, y lo hace a menor temperatura, lo cual indica menor estabilidad y fuerza del enlace atómico [33].

Esta fase contiene entre un 36 y un 50%at de aluminio, como se ve en la tabla 2. Tienen una densidad mucho menor en comparación con aceros u otras aleaciones base hierro, y debido a su elevado contenido en aluminio, exhiben una mayor resistencia corrosión y oxidación a elevadas temperaturas en comparación con aleaciones convencionales base hierro y que la fase Fe₃Al. Presentan como desventaja su reducida ductilidad a bajas temperaturas, debida a la debilidad intrínseca en las fronteras de grano y a la elevada sensibilidad frente a la fragilización ambiental. Sus propiedades pueden mejorarse mediante adiciones de boro [34].

1.3.3. Alúmina: Estructura y propiedades del óxido de aluminio

En los métodos de recubrimiento de superficies descritos aparece un elemento común como elemento protector: la formación de un óxido cuyas propiedades de auto regeneración, elevada adhesión, baja porosidad y elevada estabilidad química y térmica, le proporcionen carácter protector frente a la oxidación y a la corrosión a elevada temperatura. Los requisitos que éste óxido ha de cumplir se especifican en el apartado 1.1.1.

En este apartado se describe uno de los materiales cerámicos capaces de cumplir estos requisitos, el óxido de aluminio o alúmina. Su gran estabilidad lo ha convertido en extensamente empleado como óxido protector frente a alta temperatura para metales y aleaciones [50]. Presenta además otras características que lo convierten en candidato ideal para aplicaciones a alta temperatura, como son su elevado punto de fusión, bajo coeficiente de expansión térmica y baja conductividad térmica [51].

El aluminio es un metal con elevada afinidad química por el oxígeno, termodinámicamente inestable que forma preferentemente óxido de aluminio o alúmina. La alúmina presenta diversas estructuras cristalinas o *polimorfos* (aunque el término polimorfo es discutido debido al carácter no reversible de la reacción de transformación en fase alfa, algunos autores las consideran tan sólo fases de transición [54]), lo que le permite ser empleado en diversas aplicaciones debido al gran número de ventajas y posibilidades que ofrece en función de la fase cristalina presente.

Los polimorfos de la alúmina más comunes e importantes son los conocidos como alfa (α), gamma (γ) y teta (θ), aunque se pueden encontrar adicionalmente referidas en la literatura hasta veinte fases cristalinas más [50, 52]. La fase α es la única termodinámicamente estable a todas las temperaturas hasta alcanzar su temperatura de fusión, a 2051 °C, siendo el resto especies metaestables [50, 53, 54]. Todas las fases polimorfas son termodinámicamente inestable, pero sin embargo reproducibles y estables a temperatura ambiente [54, 55]. Los rangos de temperatura a la cual las fases metaestables son estables dependen, entre otras cosas, del grado de impurezas y de cristalinidad del material inicial, así como del tratamiento térmico aplicado. Aparecen habitualmente en los procesos de crecimiento de la alúmina, durante el rango de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 1000 °C, aunque este proceso no es reversible durante el enfriamiento [55]. Los procesos de formación de α -alúmina pura son por este motivo complicados, ya que durante el proceso tienden a formarse no sólo la fase α - Al_2O_3 , sino también el resto de las fases (a no ser que se eleve la temperatura por encima de los 1000 °C). Pero no siempre la aparición del resto de polimorfos es perjudicial, sino que puede ser de interés o incluso beneficioso en ciertos casos debido a sus propiedades diferentes a las de la α -alúmina [50]. Las alúminas de transición se caracterizan por su fino tamaño de partícula, su elevada área superficial y actividad catalítica superficial, por lo que son ampliamente utilizadas como adsorbentes, catalizadores y soporte de catalizadores, recubrimientos y abrasivos suaves. [54, 55]. La fase α - Al_2O_3 no presenta esta capacidad de catalizar ciertas reacciones químicas ni de adsorción

superficial de diversas moléculas y/o especies iónicas, proporcionadas por la diferente textura y porosidad que las fases de transición poseen y su estructura cristalina con alta concentración en defectos [54]. Sin embargo, la caracterización de estas fases es complicada, debido a su pobre cristalinidad y a su superficie, fina e irregular. Estas fases transitorias muestran una cinética de crecimiento mayor que la fase α - Al_2O_3 , dando lugar a un mayor consumo de aluminio y a una elevada porosidad, generando capas de menor carácter protector.

Todas las fases cristalinas que la alúmina puede adoptar participan en las secuencias de transformación a α - Al_2O_3 , pero todas desembocan en la formación a elevadas temperaturas de la fase α -alúmina, siendo ésta irreversible a partir de los 1000 °C. Por ello, estas fases metaestables se denominan también fases de transición [50].

En general, todas las alúminas de transición tienen iones de oxígeno en empaquetamiento aproximadamente cúbico. Las diferencias que se aprecian en sus diferentes patrones de difracción de rayos X representan por tanto cambios en la distribución de los iones de aluminio, hasta regresar a una fase ordenada al transformarse en la fase α [55].

Las propiedades de las fases polimorfos α , θ y γ se refieren a continuación.

1.3.3.1. α -Alúmina

La fase α de la alúmina o *corindón* es, como todas las fases del óxido de aluminio, un compuesto altamente iónico [51]. Es estable termodinámicamente, siendo conocidas las gemas que forma como rubí (rojo debido al contenido en cromo) y zafiro (azul debido al contenido en hierro y titanio) [54].

1.3.3.1.1. Estructura cristalina

Cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico. Su estructura puede ser descrita como una red de átomos de oxígeno con empaquetamiento hexagonal compacto (HCP), formando capas paralelas al plano (0001). El radio iónico de oxígeno (O^{2-}) es 1,35 Å, y entre sus intersticios se acomoda el aluminio (Al^{3+}), de radio 0,54 Å. Dos tercios de los huecos octaédricos están ocupados por átomos de aluminio. Cada átomo de aluminio está rodeado por 6 átomos de oxígeno. Oxígeno y aluminio tienen por tanto coordinación octaédrica, y la estructura resultante es romboédrica [53, 54]. La representación esquemática de esta estructura cristalina se muestra en la figura 14. Debido a esta estructura cristalina, es ampliamente soluble tanto en Cr_2O_3 como en Fe_2O_3 , ya que presentan idéntica estructura [54].

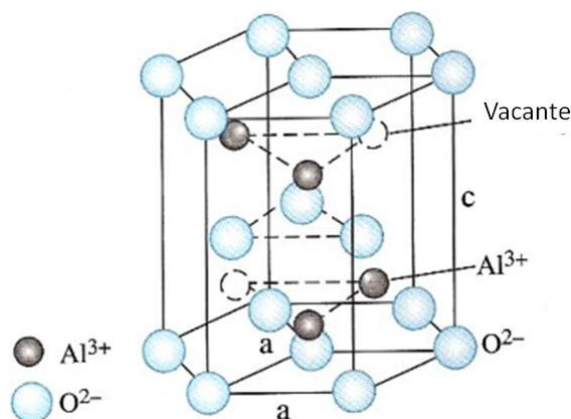


Figura 14: Representación esquemática de la estructura cristalina de la fase α - Al_2O_3 (L. Curkovic, Corrosion Science Vol. 50, Issue 3 (2008), pp. 872-878)

1.3.3.1.2. Propiedades físicas

En la literatura se encuentra referido su punto de fusión a temperaturas entre 2037-2056 °C, y de evaporación a 3717 °C [54]. Presenta una densidad de aproximadamente 3985 Kg/m³. En cuanto a propiedades eléctricas, se trata de un material con excelentes propiedades como aislante [50, 54]. Su coeficiente de expansión térmica es un valor importante a la hora de ser aplicado en recubrimientos, ya que ha de encontrarse un sustrato metálico al que sea capaz de adherirse y soportar los cambios de volumen durante el tratamiento térmico.

Tabla 3: Propiedades térmicas de la alúmina a diferentes temperaturas (K. Wefers, Alcoa Technical Paper N° 19, Revised (1987), Alcoa Laboratories)

Temperatura (°C)	Conductividad térmica (cal/cm·s·°C)	Coef. linear de expansión térmica (1/°K·10 ⁻⁶)	Difusividad térmica (cm ² /s)
25	0,110	5,5	0,075
127	0,0773	7,1	0,058
227	0,0579	7,5	0,039
327	0,0451	7,9	0,030
527	0,0310	8,5	0,022
727	0,0251	9,1	0,017
927	-	9,6	0,013
1127	-	10,1	0,012

Es importante conocer el valor de la porosidad en el caso de recubrimientos sinterizados o porosos, ya que el valor de la porosidad puede sufrir variaciones [54].

Los mecanismos de difusión en la alúmina influyen en muchas otras propiedades como son la conductividad eléctrica, sinterización, crecimiento de granos y grietas, y fluencia. El grado

de no estequiometría en este material es muy pequeño, por lo que el parámetro más importante es la concentración de defectos Frenkel o Schottky (figura 1) [54]. Los coeficientes de autodifusión para el aluminio y el oxígeno se representan en la figura 15.

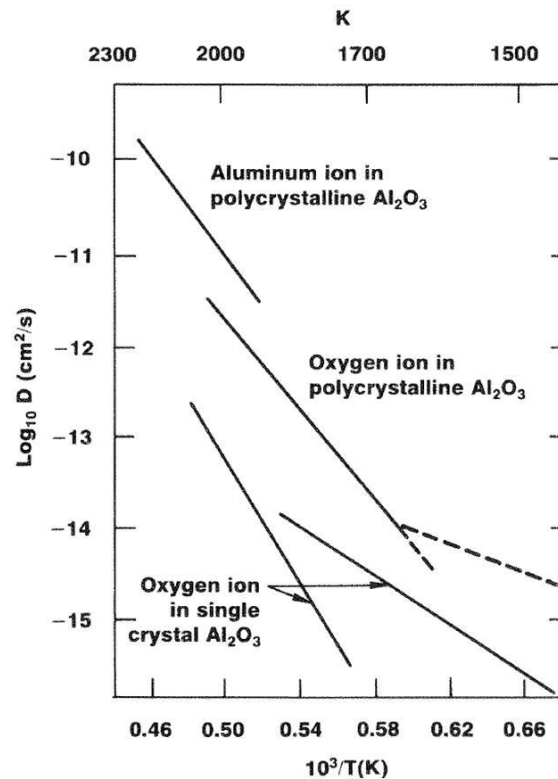


Figura 15: Autodifusión de aluminio y oxígeno en alúmina (K. Wefers, Alcoa Technical Paper N° 19, Revised (1987), Alcoa Laboratories)

1.3.3.1.3. Aplicación

Se trata de una fase adecuada para su aplicación a alta temperatura debido a su elevada estabilidad termodinámica, estabilidad química y excelentes propiedades mecánicas [161, 53]. Combinadas, estas propiedades pueden ser aplicadas en recubrimientos anti-adhesión para herramientas y en aplicaciones a alta temperatura.

En la actualidad se ha comprobado que la temperatura a la cual el resto de las fases se transforman en la fase α puede reducirse, de forma que no sea necesario alcanzar temperaturas tan elevadas para su producción en forma pura [56].

1.3.3.2. **θ -Alúmina**

La fase θ -alúmina es una fase metaestable, y se transforma en alúmina a temperaturas de alrededor de 1050°C. Su densidad es menor que la de la fase α , 3600 kg/m³ [50].

Todos los polimorfos metaestables de la alúmina han sido descritos como derivados del empaquetamiento compacto ordenado original de la fase α [50]. En este caso, la red de átomos de oxígeno tiene un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC). El aluminio favorece, en condiciones normales la formación de huecos octaédricos, pero en las

fases de transición esta estructura se deforma y da lugar a vacantes tetraédricas [55]. En esta fase, la mitad de los átomos de aluminio ocupan los huecos octaédricos y la otra mitad ocupan huecos tetraédricos (rodeados por tanto por cuatro átomos de oxígeno). La fase θ tiene una ordenación estructural intermedia entre el empaquetamiento hexagonal compacto de la fase α y el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de las demás fases de transición [55]. La estructura resultante en la fase θ es monoclinica [53]. Los estudios realizados sobre esta fase son menos extensos que para la fase α . Su baja cristalinidad y sus niveles de energía superficial dificultan su caracterización por difracción o por técnicas analíticas de análisis superficial [50, 55]. Todas estas especies tienen distancias interplanares similares, lo cual dificulta su identificación mediante difracción de rayos X. Además, las transformaciones ocurren simultáneamente, dando lugar a la coexistencia de múltiples fases en las que, durante la transformación, los parámetros de red se van modificando. No es posible disponer de una base de datos que incluya todas estas variantes, por lo que no siempre es posible evaluarlas [50]. Aún así, las fases de transición de la alúmina como es el caso de la fase θ han sido ampliamente utilizadas en la industria como adsorbentes y catalizadores, debido a la elevada superficie específica y a actividad catalítica superficial que presentan [50, 55].

1.3.3.3. γ -Alúmina

Al igual que el resto de las fases de transición y especialmente, debido a su elevada área superficial, la fase γ es ampliamente utilizada en aplicaciones industriales como catalizador, adsorbente o soporte catalítico [50, 57, 58]. En aplicaciones a alta temperatura, un problema cuando se pretende utilizar la fase γ es que transforma en la fase θ a temperaturas entre 700-800 °C [50].

Su estructura presenta similitud con la fase θ . Presenta una estructura tipo espinela deformada. La red de átomos de oxígeno se encuentra en disposición cúbica centrada en las caras (FCC) y los átomos de aluminio se encuentran repartidos entre los huecos octaédricos y tetraédricos. Pero a diferencia de las otras fases descritas, su estructura no está tan bien definida [53]. Parece tener un mayor carácter tetragonal.

1.4. Sustratos metálicos: Aleaciones para operación a altas temperaturas

A alta temperatura las propiedades mecánicas de los materiales por lo general se ven disminuidas. Dependiendo de su microestructura esta variación será mayor o menor, variando la ductilidad del material en función de su tendencia a la aparición de segregaciones y precipitados (como la precipitación de carburos) y a la aparición de cambios en la microestructura. La variación en los valores de ductilidad se explica por la movilidad de los sistemas de deslizamiento. A bajas temperaturas el número de sistemas de deslizamiento está limitado, y los procesos de recuperación no son posibles. Los procesos de deformación derivan en acumulación de la energía proporcionada hasta alcanzar el valor necesario para su fractura. Pero a elevadas temperaturas, los procesos activados térmicamente como los múltiples sistemas de deslizamiento y los sistemas cruzados, permiten la relajación de las tensiones y la resistencia del material por tanto disminuye. A temperatura suficientemente alta los procesos de difusión se vuelven importantes, y mecanismos como la recuperación, recristalización, y crecimiento de granos reduce la concentración de dislocaciones, provocando a su vez una disminución en la resistencia mecánica del material. La microestructura del material y su estabilidad es por tanto de elevada importancia a la hora de su posible aplicación a elevada temperatura, ya que los sistemas de deslizamiento posibles o no, estarán determinados por ella [77].

El principal problema a la hora de llevar a cabo un buen diseño, radica generalmente en saber qué calidad concreta de material o aleación necesitamos en cada caso para conseguir un resultado óptimo de resistencia química, térmica y mecánica teniendo en cuenta también el punto de vista económico. Pocos metales son estables al ser expuestos en atmósfera de aire, tanto a elevada como a bajas temperaturas. Normalmente, los materiales diseñados para su uso a las más elevadas temperaturas son aquellos que forman los óxidos con menor velocidad de transporte de reactantes [59]. A causa de sus características metalúrgicas únicas, cada aleación requiere una química específica del recubrimiento a aplicar para una composición óptima. El recubrimiento ideal será aquel con concentración suficiente de los elementos que han de proporcionar resistencia a la oxidación y a la corrosión, pero no demasiado elevada para evitar problemas derivados de la fragilidad o a cambios de fase.

Ciertos materiales presentan una capacidad especialmente elevada para mantener sus propiedades a elevada temperatura. Éstos se conocen como materiales para alta temperatura [60]. Las aleaciones para aplicaciones a alta temperatura se refieren de forma general a materiales que proporcionan resistencia mecánica, resistencia frente a la corrosión y la oxidación y estabilidad estructural a altas temperaturas, aquellas a partir de 500°C [59]. Tienen una amplia gama de aplicaciones como por ejemplo en medios de combustión como turbinas, cambiadores de calor, plantas de producción de energía, hornos, etc. [59, 60]. Para ser capaces de mantener la resistencia en estas condiciones, es necesario principalmente que su microestructura se mantenga estable a las elevadas temperaturas de operación. La

mayoría contienen suficiente cantidad de cromo y aluminio para la formación de sus óxidos, ampliamente estudiados como formadores de capas protectoras debido a su baja velocidad de difusividad de los iones de oxígeno, su buena adherencia y baja porosidad. Pero los óxidos no pueden proteger contra el fallo por fluencia, fatiga térmica o mecánica, o fragilización. El material estructural ha de poseer una microestructura resistente capaz de soportar estas condiciones [59].

Dos grupos de aleaciones son las más ampliamente utilizadas cuando se requiere elevada resistencia frente a oxidación a elevadas temperaturas en atmósfera de aire: Aleaciones de base hierro y cromo, para evitar los problemas de corrosión en calderas, "superheaters", cambiadores de calor y turbinas, y súper aleaciones base níquel en sistemas ultra-súper críticos [61]. La limitación para cada material vendrá dada por su temperatura máxima de operación en cada caso [60].

Las aleaciones base hierro empleadas generalmente contienen de 32 a 67% de hierro, de 15 a 22% de cromo y de 9 a 38% de níquel. Las aleaciones base níquel o superaleaciones son las más comunes en aplicaciones a elevadas temperaturas, estando disponibles en una gran variedad de composiciones. La proporción de níquel se encuentra entre un 38 y un 76%. Las superaleaciones contienen como elementos de aleación cobalto, molibdeno, aluminio, tungsteno y titanio. Tienen una temperatura máxima de servicio de aproximadamente 1000°C en aplicaciones estructurales, y de hasta 1200 °C en caso de componentes no sujetos a carga.

Como metales puros, hierro, níquel, cromo y aluminio oxidan rápidamente en aire, y no son demasiado prácticos: El aluminio funde a 660 °C y el cromo puro es frágil y no puede conformarse a temperatura ambiente. El níquel no presenta estas deficiencias, pero como la mayoría de los metales en estado puro tiene poca resistencia a elevadas temperaturas y no puede utilizarse. Una correcta aleación puede proporcionar al mismo tiempo resistencia mecánica y frente a la oxidación. En las aleaciones de níquel y en las de hierro, óxidos monofásicos de cromo (Cr_2O_3) y de aluminio (Al_2O_3) crecen respectivamente, como capas prácticamente uniformes, proporcionando así tasas menores de pérdida de material.

Las dos aleaciones empleadas como sustrato durante el desarrollo de esta Tesis doctoral se describen a continuación.

1.4.1. Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros, por lo general, se alean para aumentar su resistencia a la corrosión o para modificar sus propiedades por tratamiento térmico. El acero ordinario, cuando queda expuesto a los elementos, se oxida y forma óxido de hierro pulverulento e hidratado en su superficie. El cromo es el principal elemento de aleación en el caso de los aceros inoxidables. Estos también sufren los fenómenos de oxidación, pero forman en la superficie del material óxido de cromo en lugar de óxido de hierro. Este óxido forma películas densas que actúan como una coraza frente a la oxidación y a la corrosión. Dentro del ámbito de los aceros

inoxidables hay gran variedad de tipos con diferente resistencia a la corrosión y a la oxidación. Uno de ellos es el acero inoxidable austenítico, uno de las aleaciones utilizadas como sustrato en este proyecto. Los aceros austeníticos son, junto a los ferríticos, materiales comúnmente empleados en calderas y "superheaters" para aplicaciones de obtención y tratamiento de combustibles fósiles, incineración de residuos, y en la industria química y petroquímica [17].

En los aceros no aleados se denomina austenita a la solución sólida de carbono en hierro estable sólo por encima de 797 °C, y que al enfriar se descompone en ferrita y cementita. Pero en el caso de los aceros aleados se llama austenita a una solución sólida de carbono y diversos elementos de aleación en el hierro, capaz de mantenerse a temperatura ambiente. Esta fase austenita es bastante resistente, dúctil, no magnética y muy tenaz, lo que hace que los aceros inoxidables austeníticos sean de los más utilizados por su fácil trabajado y las buenas propiedades que presentan [85].

El cromo es un elemento de aleación alfégeno, que amplía el campo de existencia de la ferrita o hierro α (de estructura BCC) y reduce o suprime el de existencia de la austenita o hierro γ (de estructura FCC). Cuando se supera el 12% Cr, el hierro γ apenas puede formarse a ninguna temperatura. Conocer esto es de gran importancia, ya que el endurecimiento del acero por enfriamiento rápido (temple) es posible únicamente porque el carbono se disuelve fácilmente en la forma γ , pero es insoluble en la forma α por lo que desde esta forma alotrópica no puede templarse. La adición de aleantes alfégenos como el cromo impide el endurecimiento del acero por temple. Aleaciones con más de un 13% de cromo poseen una estructura BCC durante todo el rango de temperaturas, hasta alcanzar la temperatura de fusión. No atraviesan el campo FCC, por lo que los aceros inoxidables con más de un 13% de cromo en solución son siempre ferríticos [62]. Por esto, para poder obtener un acero al mismo tiempo inoxidable y austenítico es necesario añadir algún elemento de aleación gammágeno, para que con esta concentración de Cr se amplíe el campo de la austenita y pueda endurecer por temple. El níquel es el aleante gammágeno más utilizado. Estabiliza el campo austenítico, retardando la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, por lo que la forma austenita aparece en un mayor intervalo de temperatura. La adición de níquel reduce la temperatura de transición FCC \rightarrow BCC en varios órdenes de magnitud [62].

Lograr incrementar la temperatura de operación de aleaciones ferríticas y austeníticas es un tema de interés en la actualidad, para poder de este modo llevar a cabo procesos a mayor temperaturas [17]. Mayor temperatura implicaría mayor rendimiento. En el caso de turbinas de vapor por ejemplo, se espera poder aumentar la temperatura de operación de 550 °C a 650 °C [63]. Sin embargo, estas aleaciones deben su resistencia a la oxidación a la formación de óxidos de cromo en su superficie, los cuales se vuelven menos protectores a elevadas temperaturas o en presencia de vapor de agua y que están sujetos también a la formación de compuestos volátiles de cromo a alta temperatura [17, 64, 65]. Por el contrario, el óxido de aluminio es un óxido termodinámicamente estable y tiene una cinética de crecimiento

lenta a temperaturas de exposición de hasta 1350 °C [65]. Debido a ello, un acero inoxidable austenítico ha sido seleccionado como sustrato a proteger frente a alta temperatura mediante alúmina para el desarrollo de la siguiente investigación.

Para que la utilización de estos materiales sea posible en presencia de atmósferas oxidantes y a alta temperatura, una capa superficial formada por aluminuros de hierro puede ser beneficiosa, gracias a la excelente resistencia que estos compuestos presentan frente a oxidación y sulfidización debido a su capacidad de formación de capas externas de alúmina [17]. Experimentación previa llevada a cabo sobre este tipo de material base ha demostrado la mejora de la resistencia frente a oxidación de aceros austeníticos, tras ser sometidos a procesos de aluminización [17]. Los aceros inoxidables aluminizados son empleados con frecuencia en la industria química y del petróleo, y son habitualmente producidos por métodos de cementación "pack" [65].

1.4.2. Aleaciones de níquel: Superalaciones

El níquel, un metal blanco plateado descubierto en 1751, es un elemento importante de aleación. Es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Sus principales características son la buena resistencia a la corrosión frente a los álcalis y muchos ácidos, así como su ductilidad, maleabilidad y dureza, siendo menos magnético que el hierro [66]. Es ampliamente utilizado como aleante en los aceros inoxidables y en las aleaciones base níquel (conocidas también como súper aleaciones).

Conocemos como superaleaciones a un grupo de aleaciones caracterizadas por su alto contenido en níquel, así como por una elevada resistencia mecánica a elevada temperatura, al mismo tiempo que son altamente estables en su composición y que tienen una elevada resistencia a la corrosión en caliente, a la oxidación, y a la fatiga mecánica y térmica. Las composiciones de las superaleaciones de níquel son bastante complejas. Casi todas ellas presentan los elementos de aleación cromo, cobalto, aluminio y titanio. El comportamiento de estas aleaciones en el maquinado, conformado, fundido y soldado se modifica mediante otros elementos de aleación, habiendo sido desarrollada una gran variedad de aleaciones de níquel, con rango de resistencia a diferentes temperaturas [60].

Su aplicación más relevante y estudiada, y que resulta de interés para el desarrollo de esta Tesis, es como material para la fabricación de turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica (turbinas de gas). Los materiales utilizados en turbinas de gas, requieren que se mantengan las propiedades a medida que avanza el tiempo de operación, así como resistir gases corrosivos y temperaturas muy elevadas. Aunque se empleen recubrimientos protectores es necesario que el sustrato posea una microestructura muy estable, para lo cual resultan idóneas las superaleaciones basadas en níquel, como son el Inconel, PWA1483, o Rene5. Cuando se requiere resistencia a carga en medios sometidos a fluencia y fatiga, las superaleaciones de níquel han sido los materiales para alta temperatura más utilizados. Especialmente cuando las temperaturas se encuentran por encima de los 800 °C, como es el

caso de turbinas de gas para propulsión en aplicaciones aeronáuticas [60]. Este tipo de componentes, las turbinas de gas, es una de las más importantes aplicaciones en las cuales se encuentran superaleaciones de níquel.

Una turbina de gas es básicamente una máquina que transforma en movimiento giratorio la presión de un flujo de gas previamente comprimido y calentado, el cual es utilizado como medio de trabajo para convertir energía térmica en mecánica. Las turbinas constan de tres zonas principales. En la figura 16 se muestra la maquinaria interior de una turbina de gas, y en la figura 17 se pueden distinguir las diferentes partes que la componen.



Figura 16: Maquinaria interior en una turbina de gas tipo Siemens Westinghouse's W501F de un motor empleado para generación eléctrica (R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and application* (2006) Cambridge University Press)

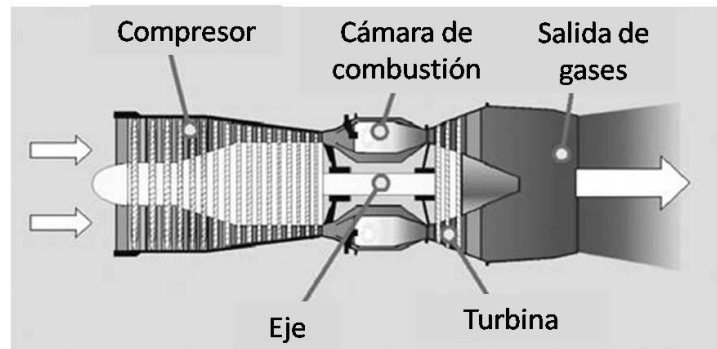


Figura 17: Diagrama esquemático de las principales zonas de operación de una turbina de gas (R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and application* (2006) Cambridge University Press).

Se trata esencialmente de un compresor, formado por discos y álabes de diferentes tamaños para la compresión del aire de entrada y aumentar la presión. Este aire comprimido entra en la cámara de combustión, donde se mezcla con el combustible y se somete a ignición[3, 60, 67, 68]. Los gases calientes se expanden después en una turbina, la cual extrae la energía mecánica y hace girar un eje que la transforma en energía eléctrica. En la zona de entrada a la turbina hay centenares de álabes o paletas, cuyo tamaño va cambiando a medida que nos internamos en la turbina, así como el grosor del eje central. El objetivo de esta disposición es aprovechar al máximo la fuerza del vapor. El gas a presión hace girar los álabes, generando

energía mecánica. A su vez el eje de la turbina al girar, hace girar al mismo tiempo a un alternador unido a ella, produciendo así energía eléctrica. Esta es vertida a la red de transporte a alta tensión mediante la acción de un transformador. Por su parte el vapor, una vez debilitada su presión, es enviado a unos condensadores. Allí es enfriado y licuado de nuevo [60, 67, 68].

Las superaleaciones base níquel son empleadas de forma casi exclusiva, tanto en la cámara de combustión como en la turbina, así como en las últimas zonas del compresor, debido a sus excelentes propiedades frente a fluencia y fatiga a alta temperatura [60].

Las turbinas de gas han sido desarrolladas para aplicaciones tanto industriales, marinas, de aviación y de automoción. La ingeniería de una turbina de gas para aplicación en aviación moderna o en plantas de generación de energía presenta casi todos los tipos de condiciones extremas que han de afrontar los metales desarrollados. Los componentes de una turbina de gas están expuestos a condiciones extremas: muy altas temperaturas, elementos corrosivos, vibraciones constantes y esfuerzos mecánicos elevados debidos a la fuerza centrífuga. De todos los componentes que forman las distintas secciones de una turbina, los álabes rotativos de la sección caliente son los que se enfrentan a las condiciones más críticas de operación [13]. Una central termoeléctrica, por poner un ejemplo de utilización de turbinas de gas, es una instalación empleada para la generación de energía eléctrica a partir de calor. Este calor puede obtenerse tanto de combustibles fósiles (petróleo, gas natural o carbón) como de la fusión nuclear del uranio u otro combustible nuclear, o del sol, como las solares termoeléctricas. En su forma más clásica, las centrales termoeléctricas consisten en una caldera en la que se quema el combustible para generar calor. Éste se transfiere a unos tubos por donde circula agua, la cual se evapora. El vapor obtenido, a alta presión y temperatura, se expande a continuación en una turbina de vapor, cuyo movimiento impulsa un alternador que genera la electricidad. En las centrales termoeléctricas denominadas de ciclo combinado se usan los gases de la combustión del gas natural para mover la turbina de gas. Como, tras pasar por la turbina esos gases todavía se encuentran a alta temperatura (500 °C), se reutilizan para generar vapor que mueve una turbina de vapor. Cada una de estas turbinas impulsa un alternador, como en una central termoeléctrica común [69]. Independientemente de cuál sea el combustible fósil que utilicen (fuel-oil, carbón o gas), el esquema de funcionamiento de todas las plantas termoeléctricas es prácticamente el mismo. Las únicas diferencias consisten en el distinto tratamiento previo que sufre el combustible antes de ser inyectado en la caldera y en el diseño de los quemadores de la misma, que varían según sea el tipo de combustible empleado [70].

Las actuales turbinas de gas son resultado de continuas mejoras en diversos campos de investigación como el diseño, el proceso de combustión y los materiales de construcción. La aparición de las superaleaciones ha permitido además alcanzar temperaturas de funcionamiento más altas, tanto en motores de aviones como para las turbinas de gas

utilizadas en plantas de generación de energía eléctrica, como se representa en la figura 18 [71].

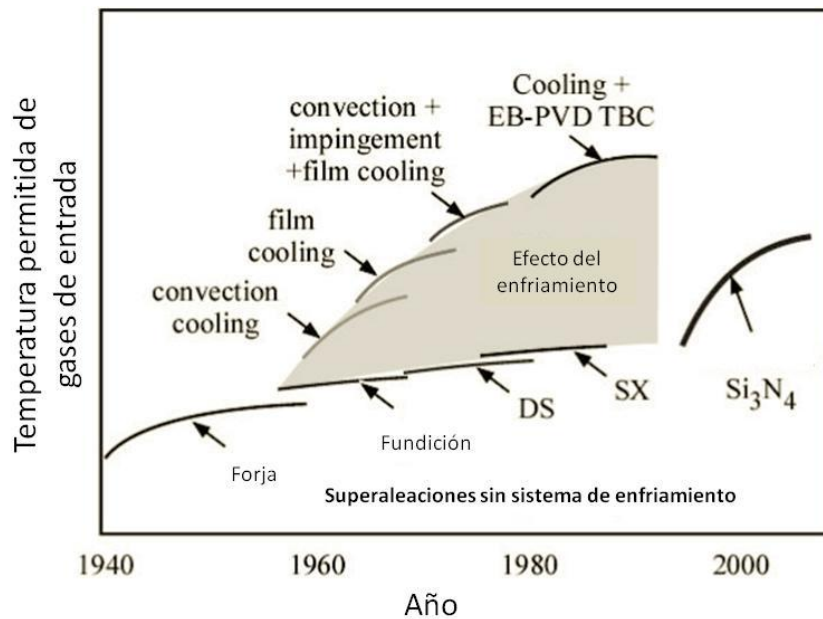


Figura 18: Aumento en las temperaturas de operación de los álabes en turbinas de gas en las últimas décadas, mediante la combinación de materiales avanzados con mejoras en los sistemas de enfriamiento. Desde la construcción de este diagrama la región sombreada se ha extendido hasta el año presente (D. R. Clarke, C. G. Levi, Materials design for the next generation thermal barrier coatings, Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33: 383-417)

En la actualidad, los motores para aviación militar la temperatura puede alcanzar los 1600°C, y en aviación comercial hasta 1500 °C. Estas temperaturas de operación han sido alcanzadas gracias a tres avances principales en la ingeniería de los materiales: Un avance espectacular en el diseño de aleaciones para producir composiciones resistentes al mismo tiempo a la fluencia en caliente y a la oxidación; avances en los métodos de fundición que han facilitado la obtención no sólo de álabes formados por superaleaciones monocristalinas, sino también las piezas que forman los complicados canales internos de enfriamiento; y el desarrollo de técnicas de recubrimiento factibles , para la deposición de revestimientos que han de actuar como aislamiento o barrera térmica de los distintos componentes [72].

1.5. Recubrimientos complejos: Sistemas de barrera térmica (TBC)

Los componentes de las zonas que trabajan a alta temperatura están por lo general fabricados con superaleaciones base níquel, desarrollados para soportar las condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una elevada estabilidad superficial. Durante la década de 1950 se hizo evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y las que aumentaban la resistencia frente al medio al que se encontraban expuestos no eran compatibles. Por ello se comenzó a emplear materiales con la máxima resistencia mecánica y pobre estabilidad superficial, con recubrimientos superficiales para lograr resistencia frente a la corrosión y oxidación a alta temperatura [3]. En estas ocasiones, la aplicación de un recubrimiento superficial mediante aluminización o algún otro método de los anteriormente mencionados no es suficiente. Cuando las condiciones de operación son extremadamente elevadas o agresivas para el material base, puede ser necesaria la aplicación combinada de un recubrimiento superficial que proporcione al metal base la capacidad de formar óxidos protectores, junto con un recubrimiento que sea capaz de reducir la temperatura que ha de soportar. Es posible así no sólo alargar el tiempo de vida del material, sino también aumentar las temperaturas de operación y mejorar por tanto el rendimiento del proceso.

El comportamiento de una turbina de gas en concreto (definidas en el apartado 1.4.2) puede mejorarse en gran medida si se aumenta la temperatura de los gases en la entrada de la turbina. Ello implica por tanto la necesidad de utilizar materiales con temperaturas de operación todavía mayores [60]. Las temperaturas que se alcanzan en las turbinas modernas exceden en muchos casos los límites de resistencia de los componentes internos, incluso cuando éstos están fabricados a partir de superaleaciones. Es por ello que se hace cada vez más necesario enfriarlos, lo cual es posible conseguir mediante técnicas avanzadas de sistemas de enfriamiento, inyectando aire o vapor a través de canales que atraviesan los componentes internos, y suministrando aislamiento térmico mediante barreras térmicas, conocidas como **TBCs** ("Thermal Barrier Coatings") [60, 73].

Un recubrimiento de barrera térmica es un sistema con varias capas. Cada una de las capas desempeña una función particular. La función primaria de un sistema TBC es crear una barrera frente a la transferencia del calor desde los gases calientes hasta la superficie metálica mediante materiales de baja conductividad térmica, tanto en los componentes de la turbina como en los de las cámaras de combustión. Así, se aleja el material base de la fuente de calor [72]. Estas barreras térmicas consisten en capas cerámicas, ya que poseen generalmente menor valor de conductividad térmica, depositadas sobre superficies planas que poseen un recubrimiento metálico resistente a la corrosión [73]. En la figura 19 se presenta un esquema del sistema TBC. La aplicación de TBCs mejora las propiedades y la eficiencia de las turbinas de gas, ya que permite aumentar la temperatura del sistema o reducir el caudal de refrigeración requerido. Es posible de este modo también aumentar el

tiempo de vida de las aspas de la turbina, al reducir la temperatura a la que está sometido el metal [71].

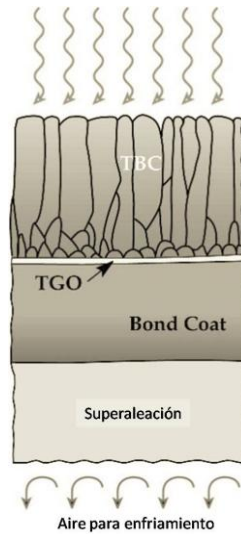


Figura 19: Ilustración transversal esquemática de un sistema TBC y su "bond coat" asociado sobre sustrato metálico bajo un gradiente de temperatura (D. R. Clarke, C. G. Levi, Materials design for the next generation thermal barrier coatings, Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33: 383-417).

La mayoría de los actuales sistemas TBC utilizan un recubrimiento de zirconia estabilizada con itria (YSZ) depositada sobre una superaleación, debido a su reducido valor de conductividad térmica en comparación con otros óxidos disponibles, como se muestra en la figura 20 [60, 72, 74].

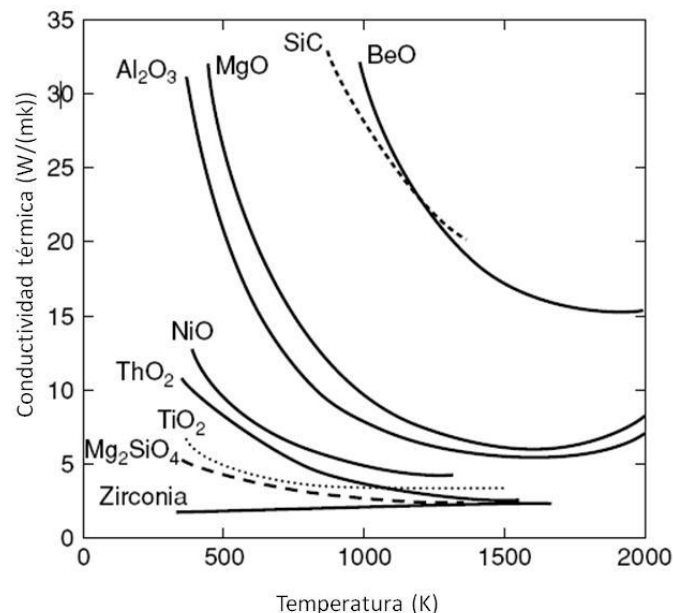


Figura 20: Conductividad térmica de varios óxidos policristalinos en función de la temperatura (R. C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications (2006) Cambridge University Press)

Sin embargo, los sistemas TBC basados en YSZ no son capaces de prevenir que el oxígeno atmosférico penetre a su través, debido a la elevada velocidad a la que éstos iones son

transportados. En consecuencia, el sustrato metálico puede sufrir oxidación [60]. Sólo en motores diesel, con menores temperaturas de operación, esta capa va directamente depositada sobre el sustrato. En el resto de las aplicaciones, además de la superaleación y del recubrimiento de baja conductividad térmica, aparecen otras tres capas principales. Una capa resistente a la oxidación conocida como "*bond coat*" es aplicada en primer lugar sobre la superaleación, y sobre ella, la YSZ es depositada. [71]. El "*bond coat*" es necesario para mejorar la adhesión entre ambos metal base y cerámico, y proporcionar resistencia frente a la oxidación [74]. La elevada diferencia entre los coeficientes de difusión de la superaleación base ($\sim 17 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) y la capa cerámica YSZ ($\sim 12 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) da lugar a la aparición de tensiones durante los procesos de enfriamiento y calentamiento, lo cual puede provocar el desprendimiento de los recubrimientos [60]. Tras un tratamiento térmico adecuado, este "*bond coat*" desarrolla una película de óxido sobre su superficie conocida como TGO ("*Thermal Grown Oxide*"), que forma otra de las capas principales al ser un óxido protector. La última capa, es la formada por difusión entre el "*bond coat*" y la superaleación tras el tratamiento térmico y el uso. La investigación se ha centrado y desarrollado en torno a los "*bond coats*" formadores de alúmina por varias razones. Es compatible con la YSZ, proporcionando estabilidad termodinámica al recubrimiento [71], mientras que la mayoría de las superaleaciones base níquel no recubiertas dan lugar a óxidos de níquel, de cromo, y espinelas de níquel y cromo, que no son compatibles con la YSZ [75]. Además, la alúmina es el óxido considerado de crecimiento más lento, debido a que posee el menor valor de difusividad para el oxígeno [76].

El "*bond coat*" ha de realizar un gran número de funciones. Debe facilitar en primer lugar la unión entre el TBC depositado y el sustrato metálico. Al ser la YSZ un rápido conductor iónico del oxígeno, debe ser también capaz de formar una capa protectora, estable, y con baja conductividad del oxígeno para dar protección al sustrato metálico frente a la oxidación. Debe además mantener una morfología estable frente a los procesos de calentamiento y enfriamiento, así como frente a largos tiempos a temperaturas elevadas, para no producir distorsiones que produzcan incompatibilidad entre el TBC y el sustrato metálico. Los dos tipos de "*bond coat*" más desarrollados han sido los aluminuros de níquel modificados con platino (PtNiAl) y las aleaciones MCrAlY (donde M se refiere a uno o más de uno de los siguientes elementos: cobalto, níquel y hierro). Ambos son resistentes a la oxidación y a la corrosión a elevada temperatura [71]. Por último, el recubrimiento cerámico no ha de ser compacto, para una mejor adaptación a las expansiones y contracciones del sustrato. Estructuras laminares o porosas son las que dan mejor resultado. Pero esta porosidad implica que elementos corrosivos pueden entrar a través de ella y degradar el sustrato, por lo que el "*bond coat*" ha de ser al mismo tiempo un material resistente a la corrosión [72]. Ha tener una conductividad térmica pequeña, y en el caso de componentes rotatorios, han de tener preferiblemente también baja densidad para minimizar cargas centrífugas.

Mediante estos sistemas de protección puede conseguirse una protección aún mayor frente a la corrosión de los componentes que trabajan a elevadas temperaturas, pero para ello el

material estructural o sustrato metálico ha de estar diseñado para soportar las cargas mecánicas [60, 71]. Debe ser capaz de adaptarse al recubrimiento y resistir las tensiones asociadas con los diferentes valores de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato durante los ciclos térmicos. El recubrimiento, por su parte, debe ser capaz de absorber las tensiones asociadas con los ciclos térmicos, ya que en caso contrario esta diferencia entre los valores de expansión térmica del recubrimiento cerámico y el sustrato metálico pueden desembocar en altos niveles de tensiones generadas y provocar la rotura de la capa cerámica durante el enfriamiento. La necesidad de adaptarse a estos diferentes valores de expansión térmica está representada en la figura 21, donde se muestran los coeficientes de expansión térmica para diferentes materiales. El recubrimiento debe ser compatible con la capa de óxido que se forma a elevadas temperaturas [71].

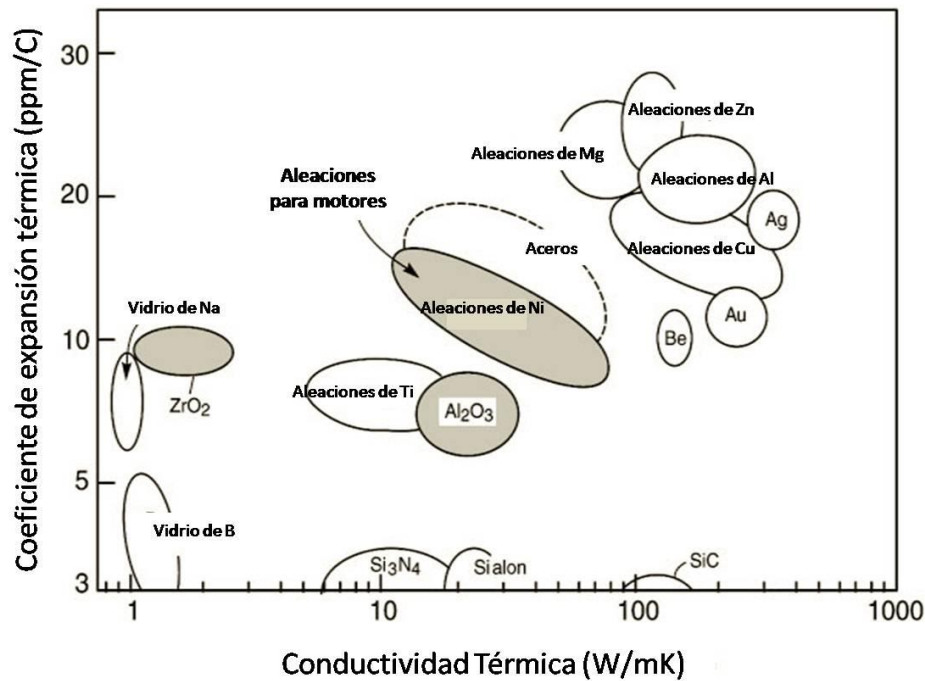


Figura 21: Coeficientes de expansión y de conductividad térmica de un rango de materiales, ilustrando las diferencias de expansión y conductividad térmica de los principales componentes en TBCs (D. R. Clarke, C. G. Levi, Materials design for the next generation thermal barrier coatings, Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33: 383-417).

1.6. Comportamiento a alta temperatura y frente a oxidación de recubrimientos de aluminio

Un problema inevitable en la industria es el de los materiales a elegir para su construcción. Los fenómenos de corrosión del material siempre terminan apareciendo, a lo que se suma que los avances tecnológicos han hecho que las exigencias de los materiales sean cada vez mayores, imponiéndoles situaciones extremas y en ocasiones simultáneas de temperatura, presión, fatiga mecánica, choque térmico... La corrosión puede ser considerada como uno de los factores más importantes que da lugar al detrimento de las propiedades de los materiales metálicos, ocasionando cuantiosas pérdidas materiales y económicas. La corrosión tiene innumerables causas, de tipo ambiental, químico, físico... Los medios y formas de corrosión principales a elevada temperatura se encuentran descritos a continuación, y están resumidos de forma esquemática en la figura, en la cual se ilustra que en cada tipo de corrosión habrá interacciones entre el oxígeno y algún otro tipo de elemento corrosivo [77].

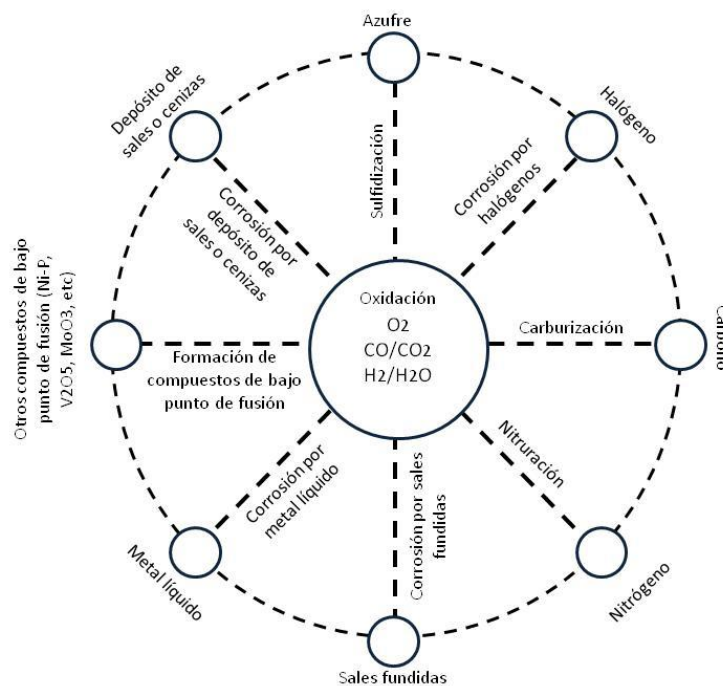


Figura 22: Representación esquemática de los principales fenómenos de corrosión a elevada temperatura que tienen lugar en atmósferas industriales, así como la interacción entre el oxígeno y el principal agente corrosivo para cada tipo. (G. Y. Lai, High temperature corrosion of engineering alloys. ASM Int. 1990)

Todos los componentes químicos integrantes de los distintos tipos de materiales tienden a degradarse hacia un estado menos rico en energía, menos noble. Toda energía comunicada a un mineral para la obtención de materiales metálicos más puros, vuelve invariablemente a la naturaleza. Todos los sistemas y estados transformados tienden a su estado original. Las aleaciones, obtenidas industrialmente a partir de formas naturales como óxidos o sulfuros mediante tratamientos térmicos muy energéticos, tienden a liberar la misma cantidad de energía con el tiempo, volviendo a su estado original [8]. Con excepción del oro, no hay

metal puro (incluyendo al platino) ni aleación que sea estable en atmósfera de aire, a temperatura ambiente o a elevada temperatura. Todo metal tiende a formar óxidos, variando tan sólo la velocidad de la reacción. Esta velocidad a la que los materiales se degradan aumenta con la temperatura [78, 79]. Pero poder incrementar la temperatura de operación es la clave esencial para lograr tanto una mayor eficiencia en la conversión energética como la reducción de los contaminantes, por lo que en casi todos los procesos de obtención de energía a alta temperatura nos encontraremos con el problema acelerado de la degradación de los componentes.

La oxidación a elevadas temperaturas juega un importante papel a la hora de seleccionar los materiales para un equipamiento industrial, tanto para turbinas de gas como para plantas de tratamientos de residuos. La mayoría de los medios industriales de operación poseen concentraciones de oxígeno suficientes como para permitir que la oxidación de los materiales tenga lugar independientemente del elemento corrosivo que predomine en ese medio. De hecho, es debido a que la oxidación siempre tiene lugar independientemente del resto de los elementos corrosivos presentes en el medio, que se forma sobre el metal una película de óxido. Si esta película consiste en un óxido capaz de proteger el metal, como es el caso del óxido de cromo o de aluminio, el metal será capaz de resistir el ataque por corrosión. La oxidación en aire ocurre en muchos de los procesos industriales. Los hornos para tratamiento térmico y los recipientes para procesos químicos son calentados por lo general mediante resistencias eléctricas en aire, y el calor es generado por combustión, utilizando aire y combustibles que proporcionan la atmósfera corrosiva al ser quemados [80]. La oxidación de un material será función de su composición y del medio al que se haya de enfrentar (presión, temperatura) [79].

1.6.1. Mecanismos de oxidación

Básicamente, los fenómenos de oxidación a alta temperatura se dividen en dos procesos [79]:

1. Procesos en los cuales el oxígeno no se disuelve en el metal base.
2. Procesos en los cuales el oxígeno es disuelto por el metal base.

En el primer caso la reacción se inicia en la intercara metal/gas, formando una capa de óxido entre el sustrato y el gas. Para poder continuar, alguno de los elementos reactivos ha de ser capaz de atravesarla capa de óxido formada. En función de qué elemento difunda con mayor velocidad, el crecimiento de la película será diferente. En el caso de emplear sustratos de composición con más de un elemento en su composición, la película de óxido estará compuesta por óxidos mixtos o por óxidos simples de las especies con mayor tendencia frente a oxidación [79]. Es el caso del aluminio, material con gran afinidad por el oxígeno, cuya tendencia a formar alúmina es superior a la de muchos otros elementos.

En el segundo caso, al ser el oxígeno soluble en el sustrato primero penetra en el metal, y al alcanzar la concentración necesaria para oxidarlo da lugar a un proceso llamado oxidación

interna. Si la presión parcial de oxígeno es suficientemente baja, la superficie metálica dará la impresión de mantenerse intacta a pesar de encontrarse el metal oxidado en su interior [79].

El mecanismo general de oxidación está ilustrado en la figura 23. El gas se adsorbe en la superficie del metal en forma de oxígeno atómico. El óxido metálico nuclea en los sitios más favorables, defectos estructurales como límites de grano, impurezas o dislocaciones, y crece por lo general de forma lateral para formar una capa fina y completa. A medida que el espesor de la capa aumenta, forma una capa protectora que impide el contacto entre el gas y el metal. Para un posterior crecimiento de la capa de óxido, los electrones deben de atravesar la capa para alcanzar los átomos de oxígeno o éstos han de atravesarla, y los iones tanto de oxígeno como metálicos, han de atravesar la barrera formada por el óxido. En cualquiera de las opciones, de la difusividad de todos ellos en ese determinado óxido dependerá su carácter protector. El crecimiento de la película de óxido puede crear cavidades y micro grietas en su interior que pueden derivar en grietas mayores, modificando el mecanismo de oxidación o incluso haciendo que el óxido pierda su carácter protector [80].

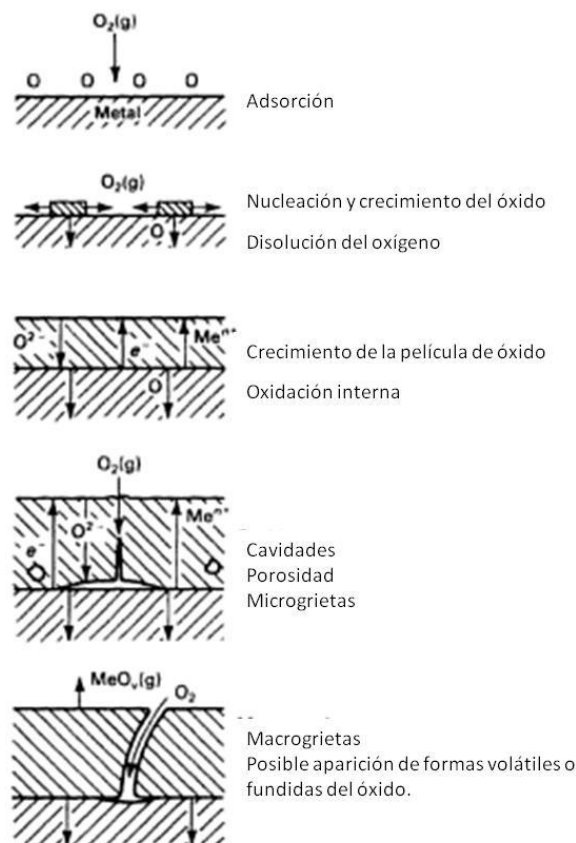


Figura 23: Representación esquemática de los principales fenómenos que tienen lugar durante la reacción entre metal y oxígeno (P. Kofstad. Oxidation mechanisms for pure metals in single oxidant gases. High temperature corrosion, R. A. Rapp. Ed. National association of corrosion engineers, pp. 123-138, 1983)

El éxito de un recubrimiento para protección a alta temperatura está determinado por su adherencia, estabilidad y su resistencia a la oxidación y al agrietamiento. En el caso de

recubrimientos por aluminización o en base a compuestos formadores de alúmina como barrera protectora, la protección que aportan al material está regida por el tiempo de vida del suministro de aluminio a la superficie del material. El oxígeno se combina con el aluminio en la superficie, dando lugar a la formación de una capa de alúmina, compacta y adherente. Si esta capa se agrieta debido a los ciclos térmicos o a daño mecánico, el aluminio contenido en el recubrimiento se oxida de nuevo y regenera esta capa protectora de óxido. El problema que estos recubrimientos pueden sufrir es que durante la exposición a alta temperatura en operación el aluminio difunde no sólo hacia la superficie sino también hacia el interior del sustrato metálico. Éste fenómeno puede dar lugar a una reducción tal de la concentración de aluminio superficial que impida la regeneración del óxido de aluminio y desemboque en la oxidación del metal base. En el conocimiento de este efecto, el material empleado como material base y los compuestos que el aluminio puede formar en combinación con los elementos de aleación es de gran importancia, de ahí el detallado estudio que se ha llevado a cabo en los capítulos 1.3.2 y 1.4. en función de material base, la difusión del aluminio hacia el interior será diferente. A su vez, los elementos de aleación del material pueden difundir hacia la superficie y afectar, positiva o negativamente, la resistencia del recubrimiento, ya que si el suministro de aluminio se agota y se exponen al medio, pueden dar lugar a una mayor o menor oxidación en función de su naturaleza. A continuación se describen algunos de los fenómenos que tienen lugar durante la exposición de estos materiales.

En 1923, N. B. Pilling y R. E. Bedworth clasificaron los metales en dos grupos: aquellos que forman películas de óxido protectoras y aquellos que forman películas de óxido no protectoras. Sugerían que las películas no protectoras se forman si el volumen de la capa de óxido es menor que el volumen que ocupa el metal que ha reaccionado para su formación [81]. En general se acepta que el óxido metálico crece por difusión, bien del oxígeno a través de la capa de óxido hacia el metal o bien de los iones metálicos a través del óxido hacia el exterior [80]. El radio de Pilling-Bedworth (PBR) puede ayudar a predecir qué tipo de tensiones se desarrollan en la capa de óxido, y por tanto si ésta será o no adherente y de carácter protector. Un valor de $PBR > 1$ indica tensiones compresivas en la superficie, mientras que $PBR < 1$ indica tensiones de tracción. El valor PBR de la alúmina es 1,29, lo cual indica que en la superficie de este óxido se desarrollan tensiones de compresión. Esto da lugar a capas compactas y poco porosas [82].

1.6.2. Termodinámica de los procesos de oxidación

La fuerza conductora en un proceso de reacción entre un metal y un gas es el intercambio de energía libre de Gibbs (ΔG). Ésta es la función con más utilidad en el estudio de la obtención de materiales metálicos, ya que mediante su cálculo se determina cuándo una reacción puede o no tener lugar [83]. En condiciones normales de temperatura y presión constantes, esta energía libre de Gibbs está definida por la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde ΔH se refiere a la entalpía de la reacción, T a la temperatura del proceso, y el cambio en la entropía del sistema. Valores negativos de ΔG lideran reacciones que suceden de forma espontánea, mientras que valores de $\Delta G=0$ suponen sistemas en equilibrio. Valores positivos de ΔG implican procesos no favorables termodinámicamente [83].

En el caso de los óxidos de metales, los valores de la energía libre de Gibbs para su formación se encuentran representados en los diagramas de Ellingham, primero en publicar una tabla de este tipo en 1944, y en los diagramas de Richardson, modificados y complementados con nuevas escalas. Cuando el valor de ΔG para una reacción es menor que 0 dicha reacción es termodinámicamente posible [83]. La formación del óxido de aluminio es una de las más favorecidas termodinámicamente, por lo que la utilización del aluminio como recubrimiento garantizaría la protección del metal recubierto.

1.6.3. Degradación por fenómenos de difusión en aluminuros

Una protección eficiente frente atmósferas agresivas para componentes sometidos a elevadas temperaturas, puede conseguirse sólo mediante sistemas de recubrimientos, si el material estructural o sustrato es capaz de soportar las cargas mecánicas. En el caso concreto de protección de materiales por aluminización, las fases intermetálicas se forman por difusión entre el aluminio y los elementos presentes en el sustrato. Pero una vez aplicados, al someter al material a largos tiempos a alta temperatura, la difusión puede continuar y provocar la difusión del aluminio hacia el interior del material. Así, si la concentración de aluminio se reduce, la formación de la capa protectora de alúmina se verá impedida y el material desprotegido. La principal causa de degradación en materiales aluminizados es la pérdida de aluminio en la zona compuesta por aluminuros, debido a los fenómenos de difusión hacia el sustrato [63]. A nivel atómico, la difusión consiste en la migración de los átomos o moléculas de una posición de la red a otra. Es relativamente rápida en medios gaseosos, lenta en medios líquidos y muy lenta en medios sólidos. Para el desarrollo de esta Tesis es de interés la difusión en medios sólidos. En sólidos cristalinos, los mecanismos de difusión están íntimamente relacionados con los defectos presentes en el material [84] ya que la movilidad atómica exige dos condiciones: 1) la presencia de un lugar vecino vacío y 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento (esta energía es de naturaleza vibratoria). A una temperatura determinada, alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de esta energía vibratoria. Esta fracción aumentará al ascender la temperatura.

Una vez que los átomos adquieren la energía necesaria, existen dos mecanismos principales de difusión en los átomos en una estructura cristalina: Por vacantes o por intersticiales [85]. El mecanismo de difusión por vacantes es el dominante en la difusión de los átomos de la matriz y en el caso de solutos sustitucionales. Se dice que un átomo difunde por este mecanismo, cuando salta hacia una posición vecina desocupada [84]. Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay presente suficiente energía

de activación, proporcionada ésta por la vibración térmica de los átomos, y/o si hay vacantes u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen. Según va aumentando la temperatura del metal se producirán más vacantes y habrá más energía térmica disponible, por tanto, el grado de difusión es mayor a temperaturas más altas [85].

La energía de activación para la difusión es igual a la suma de la energía de activación necesaria para formar la vacante y la energía de activación necesaria para moverla. Pueden verse algunos ejemplos en la tabla 4.

Tabla 4: Tabulación de datos de difusión. (De C. J. Smithells y E. A. Branders, Metals Reference Book, 5th Edition, Butterworths, London, 1976)

Substancias difusivas	Metal disolvente	D_0 (m^2/s)	Energía de activación Q_D			Valores calculados	
			kJ/mol	Kcal/mol	eV/mol	T(°C)	D(m^2/s)
Fe	Fe- α (BCC)	$2,0 \times 10^{-4}$	241	57,5	2,49	500	$1,1 \times 10^{-20}$
						900	$3,9 \times 10^{-15}$
Fe	Fe- λ (FCC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	67,9	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
						1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe- α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	19,2	0,83	500	$2,3 \times 10^{-12}$
						900	$1,6 \times 10^{-10}$
C	Fe- λ	$1,0 \times 10^{-5}$	136	32,4	1,40	900	$9,2 \times 10^{-12}$
						1100	$7,0 \times 10^{-11}$
Al	Al	$1,7 \times 10^{-4}$	142	34,0	1,47	500	$4,1 \times 10^{-14}$

Se observa que, a medida que incrementa el punto de fusión del material, la energía de activación también aumenta. Esto sucede porque los metales que tienen temperaturas de fusión más altas tienden a tener mayores energías de enlace entre sus átomos [85].

La difusión intersticial de los átomos en redes cristalinas tiene lugar cuando los átomos se trasladan de un intersticio a otro contiguo al primero sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunde debe ser relativamente pequeño comparado con el de los átomos de la matriz [84]. En la mayoría de las aleaciones, la difusión intersticial ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacantes y tienen mayor movilidad. Teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales libres que vacantes, la probabilidad del movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes. Ambos mecanismos pueden verse esquematizados en la figura 24 [85].

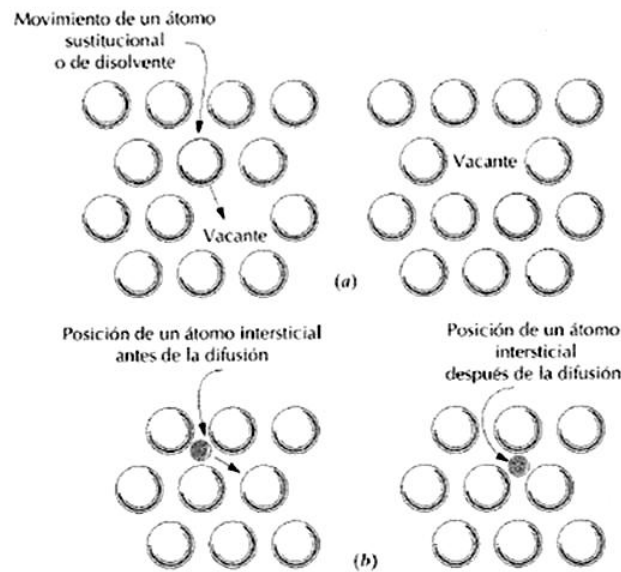


Figura 24: Representación esquemática de la difusión a) Por vacantes y b) Intersticial. (De W. D. Callister, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Ed. Reverté. S. A. 1995, p. 98)

El estado estacionario, en el cual las condiciones permanecen invariables con el tiempo, no se presenta con frecuencia en aplicaciones de ingeniería. En la mayoría de los casos, la difusión es en estado no estacionario, en la cual la concentración de los átomos de soluto en cualquier punto del material cambia con el tiempo, es la que tiene lugar. En este caso la difusión sigue la segunda ley de Fick:

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC_x}{dx} \right)$$

Esta ley establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración.

1.6.3.1. Factores de la difusión

Es importante tener en cuenta que los valores de la difusividad (D) dependen de muchas variables, de las cuales las más importantes son las siguientes [85, 86, 87, 88]:

- **Sustancias que difunden:** Los átomos pequeños pueden difundirse intersticialmente en la red cristalina de átomos mayores del solvente. En la tabla 4 se muestran algunos coeficientes de interdifusión y de autodifusión de varios metales (autodifusión se refiere al movimiento de átomos de disolvente. Interdifusión se refiere al movimiento de átomos de soluto). Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión.

- **Estructura cristalina de la red matriz:** La estructura cristalina BCC, que posee un factor de empaquetamiento de 0.68, ayuda a que la difusividad sea mayor que una red FCC, que posee un factor de empaquetamiento de 0.74. De esta manera los átomos se pueden difundir más fácilmente en una red BCC que en una red FCC.
- **Imperfecciones cristalinas:** La mayoría de estructuras abiertas permiten una difusión más rápida de los átomos. Por ejemplo, la difusión tiene lugar más rápidamente a lo largo de los límites de grano que en la matriz del mismo. Un exceso de vacantes incrementará la velocidad de difusión. En metales policristalinos, la difusión se puede presentar a lo largo de los límites de grano y de la superficie, así como a través del volumen de los granos. Es de esperarse que la movilidad de un átomo a lo largo de un límite de grano o en una superficie sea más alta que en el volumen del cristal, debido a que estas intercaras tienen una estructura más abierta y, por lo tanto, deben ofrecer menos resistencia al movimiento atómico. Por consiguiente, es de suponer que los coeficientes de difusión en la intercara sean más altos que los coeficientes de difusión volumétrica ya que el coeficiente de difusión se relaciona directamente con la movilidad.
- **Concentración de las especies que difunden:** Concentraciones mayores de átomos de soluto difundible afectarán la difusividad. Este aspecto de la difusión en el estado sólido es muy complejo. El tiempo es un factor influyente, en la experimentación sobre materiales aluminizados se ha observado que durante la exposición a temperatura, al principio hay una importante reducción de la concentración de aluminio en la zona de difusión, mientras que a partir de tiempos muy largos (10000 horas aproximadamente) la concentración de aluminio se mantiene prácticamente constante [63].
- **Temperatura:** la temperatura ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Si la temperatura aumenta en el sistema, la difusividad también aumentará. La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura de muchos sistemas puede ser expresada por la siguiente expresión [84]:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Donde,

D_o es el factor de frecuencia independiente de la temperatura (m^2/s).

Q es la energía de activación para la difusión en (J/mol).

R es la constante de los gases, 8.31 J/mol-K.

T es la temperatura absoluta.

La energía de activación puede interpretarse como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos. Ya que D_0 , Q y R son constantes, esta expresión adquiere la forma de la ecuación de una recta.

1.6.4. Difusión en óxidos

Los átomos o iones difunden a través de sólidos por muchas vías, pero la más común es la difusión por vacantes. Un átomo o ión situado en una posición en una red puede difundir mediante salto a una posición vacante vecina. En redes metálicas esto es relativamente sencillo debido a que la distancia de este salto es corto. En redes iónicas como en el caso de los óxidos, debido a que en el caso de estos últimos cada catión está rodeado de aniones, por lo que la distancia a una posición catiónica vacante es mayor. La difusión intersticial está limitada a la difusión de cationes, ya que los aniones de oxígeno son demasiado grandes para poder introducirse en los intersticios [77].

Para átomos de oxígeno, suponiendo una difusividad constante y una concentración de oxígeno en la superficie de la película de óxido también constante, la solución a la segunda ley de Fick para la concentración de oxígeno a una distancia x de la superficie del metal se describe a continuación [77]:

$$\frac{C_M - C_x}{C_M - C_0} = \operatorname{erf}\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Donde C_M es la concentración de oxígeno en la intercara metal óxido, C_x es la concentración en el tiempo t a una distancia x de la superficie, y C_0 es la concentración inicial, supuesta constante a una distancia x , cuando $t=0$. La función de error (erf) se encuentra tabulada en muchos libros de probabilidad. Esta función se representa gráficamente en la figura 25 [77].

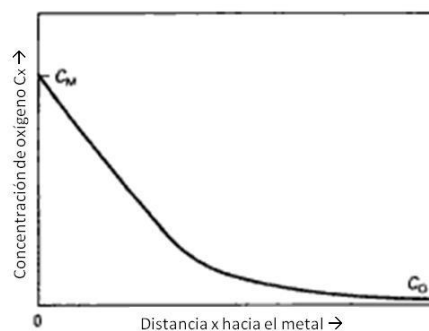


Figura 25: Segunda ley de Fick, para el estado no estacionario (J. R. Davis. High Temperature resistant materials. ASM Int, 1997)

En la tabla 5 se ilustran datos de difusión para algunos óxidos. El factor Q es una medida de la dependencia del proceso de difusión con la temperatura utilizada. Valores elevados de Q indican que la difusión ocurre muy rápido a elevada temperatura, y muy lentamente a baja temperatura [77].

Tabla 5: Ejemplos de datos de difusión para algunos óxidos de interés. (J. R. Davis. High Temperature resistant materials. ASM Int, 1997)

Metal a difundir	Óxido disolvente	Temperatura (°C)	Energía de activación de la difusión (J/mol)
Ni	NiO	740-1400	234
O ₂	Fe ₂ O ₃	1150-1250	610
Fe	Fe ₃ O ₄	750-1000	230
Fe	FeO	690-1010	126.4
Cr	Cr ₂ O ₃	1000-1350	420

Por todos estos motivos, durante la interacción controlada por difusión del recubrimiento con el sustrato, el espesor de las diversas capas (aluminio y sus compuestos, capas de óxido) estará regido por los índices relativos de difusión en las capas y sus potenciales químicos. Si la difusión a través de una capa es relativamente rápida, su velocidad de crecimiento será mayor. Al estar la difusión fuertemente influenciada por la temperatura, ésta tendrá también influencia en el espesor que alcancen las diversas capas.

1.6.5. Degradación de los materiales por fenómenos de fluencia

La resistencia a la deformación por fluencia es un parámetro a considerar en materiales para alta temperatura. El ritmo de elongación por fluencia ($\dot{\epsilon}_{ss}$), sigue en muchas ocasiones la expresión siguiente [60]:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$$

Donde A es una constante, σ es el estrés aplicado, n el exponente específico del estrés aplicado, y Q la energía de activación. El valor de Q obtenido de forma experimental en el caso de materiales sometidos a experimentos de fluencia, coincide muy habitualmente con el valor de la energía de activación para la interdifusión en el material. Esto implica que algún tipo de transporte de masa controla el proceso de fluencia. Puede comprobarse en los datos mostrados en la figura 26 [60].

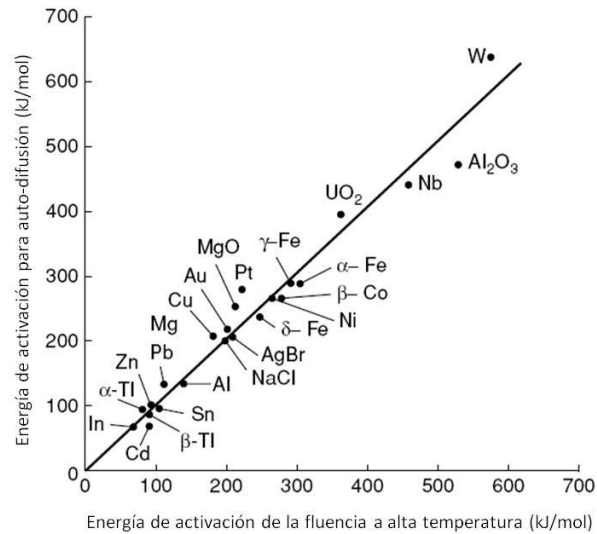


Figura 26: Correlación entre la energía de activación de los fenómenos de fluencia y la energía de activación para la difusión en diferentes materiales (R. C. Reed. *The Superalloys: Fundamentals and Applications* (2006) Cambridge University Press)

1.6.6. Degradación por interacción con el medio. Protección de TBCs

En función del método de aplicación seleccionado, el recubrimiento puede presentar microestructuras o un nivel de porosidad diferente. Esto tiene una gran influencia en la capacidad de penetración de las especies reactivas en el medio a través del recubrimiento hacia el sustrato metálico, provocando la corrosión de uno de ellos o de ambos (recubrimiento y sustrato).

Este fenómeno es de especial importancia en recubrimientos como los descritos TBC. En este caso, los recubrimientos cerámicos que proporcionan aislamiento térmico han de tener una estructura laminar o porosa para poder soportar la diferencia en el coeficiente de exposición térmica entre el sustrato y el cerámico. Son por tanto porosos y frágiles, habiendo de disponer de una capa (TGO) que proteja al material frente a los elementos corrosivos que pueden penetrar a su través. Los sistemas TBC tienen el propósito de alargar el tiempo de vida de los componentes sometidos a alta temperatura, pero no son inmunes a la degradación en determinadas condiciones. Fenómenos que pueden contribuir al deterioro y fallo de las secciones que trabajan a alta temperatura en turbinas de gas son [13]:

1. Oxidación y sulfidización (corrosión en caliente). La sulfidización en una forma acelerada de corrosión a alta temperatura asociada con la presencia de Na_2SO_4 . El azufre presente en el combustible reacciona durante la combustión con el cloruro de sodio presente en el aire para formar Na_2SO_4 .
2. Fluencia. Cargas centrífugas a altas temperaturas pueden provocar elongación de las álabes, y las diferentes presiones del gas pueden facilitar que las álabes estacionarios ("stator") cedan.
3. Fatiga térmica. La oxidación en los límites de grano puede iniciar la aparición de grietas por fatiga térmica.

4. Erosión. Partículas de carbón, polvo, y cualquier otro tipo de partículas ingeridas pueden ser la causa de que ciertos componentes de la turbina deban ser cambiados de forma prematura.
5. Sobrecalentamiento. La temperatura del proceso puede aumentar en exceso por fallos del sistema o cálculos erróneos de proceso. En este caso las aleaciones pueden fundirse parcialmente, y pueden re-disolverse parte de los constituyentes de las mismas, afectando seriamente la estabilidad estructural de los componentes. Este es el motivo principal que llevó al desarrollo de los TBCs, como se explica en el siguiente punto.

En el medio de operación que estos sistemas han de soportar, puede haber arena, causante de erosión de la superficie, y en algunos casos las partículas de polvo y arena llegan a fundir formando silicatos englobados con el nombre de CMAS, que depositados fundidos sobre los TBCs pueden degradarlos [72, 89]. Pero en el caso de barreras térmicas que empleen superaleaciones como sustrato, el problema más importante y habitual es la pérdida de aluminio a medida que avanza el tiempo a elevadas temperaturas, provocando la oxidación del "bond coat" [90]. El aluminio puede difundir desde el "bond coat" hacia el sustrato metálico, lo cual contribuye en último extremo a hacer imposible el mantenimiento de la capa protectora de Al_2O_3 y como consecuencia, a un fallo del sistema de barrera térmica. Recubrimientos de aluminio han sido aplicados tras el recocido del metal, el cual ha de ser sometido a un tratamiento térmico para transformar el aluminio en Al_2O_3 . Esto puede degradar en parte las propiedades obtenidas tras el recocido del metal, aparte de suponer un mayor coste del proceso [61]. Las transformaciones que dan lugar a la degradación de los sistemas TBC se recogen en la figura 27.

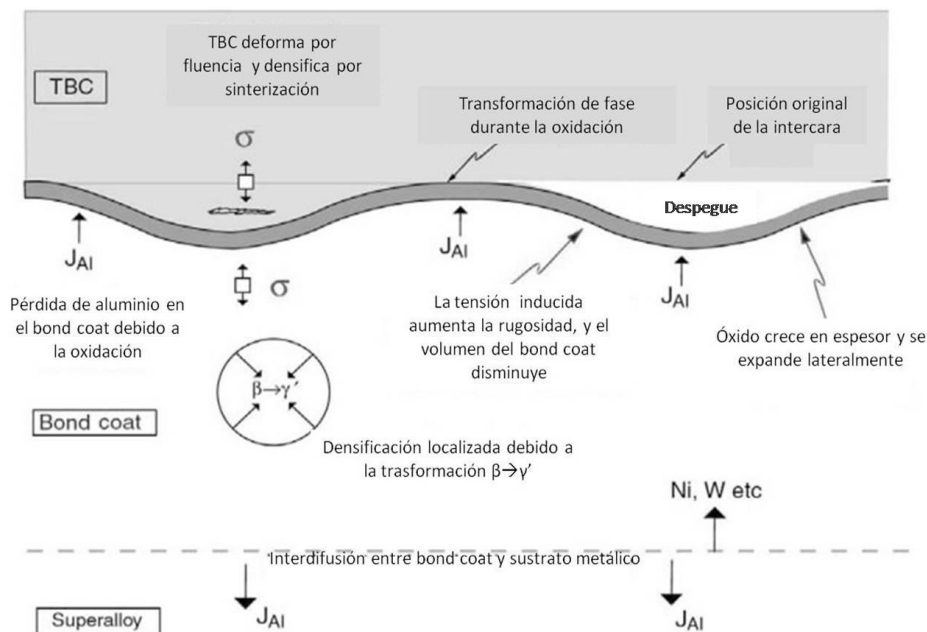


Figura 27: Resumen esquemático de los procesos que tienen lugar en un sistema de protección por barrera térmica durante su utilización a elevadas temperaturas. (D. R. Clarke, C. G. Levi. Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33: 383-417).

1.6.6.1. Adhesión de la barrera térmica

Para finalizar, la capacidad del recubrimiento cerámico para mantenerse adherido al sustrato y adaptarse a los posibles fenómenos de expansión y compresión que el sustrato metálico puede sufrir durante su exposición a elevada temperatura ha de ser tomada en consideración. Problemas de compatibilidad entre los sustratos metálicos empleados, los aluminuros de hierro o níquel formados por difusión en la superficie metálica y el recubrimiento cerámico superficial (óxido) pueden tener lugar, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de los distintos componentes [17, 48]. Por ejemplo, experimentación previa demuestra que al utilizar como sustrato materiales ferríticos aluminizados superficialmente, el coeficiente de expansión térmica es prácticamente independiente de la concentración de aluminio. Manteniendo la concentración de aluminio por debajo de Fe_3Al ($\approx 20\% \text{ Al}$), los coeficientes de expansión térmica guardarán una buena relación [17]. Sin embargo, aceros austeníticos presentan mayores valores del coeficiente de expansión térmica, por lo que la diferencia respecto a los aluminuros y aún más con respecto a la alúmina suelen dar lugar al desprendimiento de los recubrimientos protectores en gran número de ensayos [17]. En general, en el sistema Fe-Al, cuanto mayor es el porcentaje de aluminio, mayor es el coeficiente de expansión térmica. Este aumento sería responsable en gran medida de la formación de grietas a través de las zonas más frágiles y del posterior desprendimiento de los recubrimientos [65].

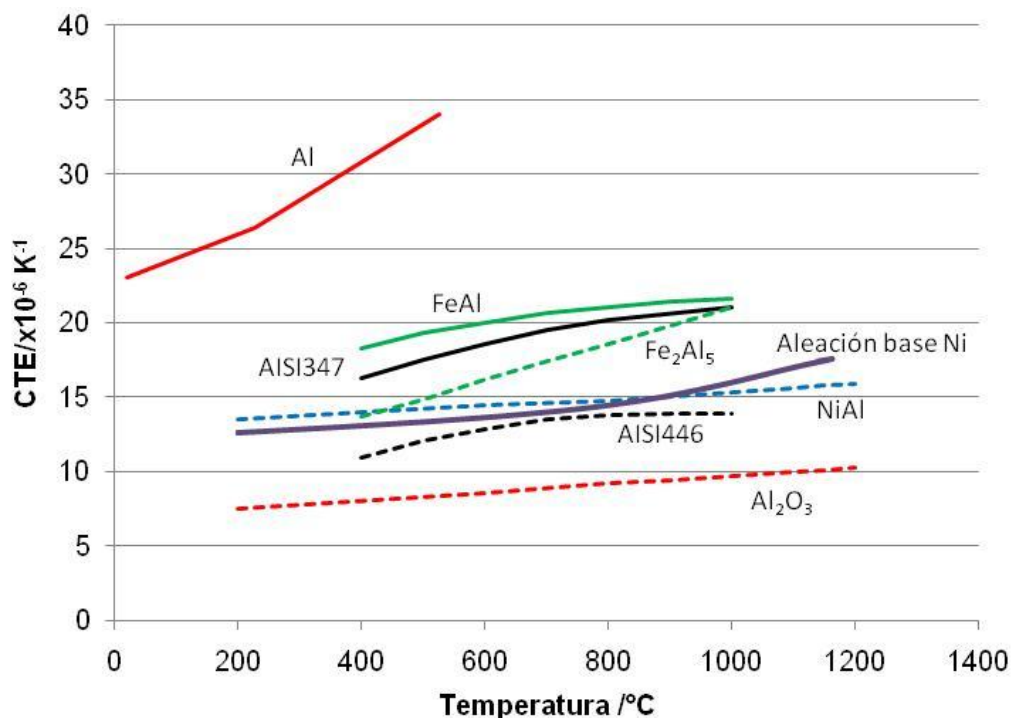


Figura 28: Representación de diferentes valores del coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura para diferentes materiales (Cortesía de X. Montero, Dechema, Karl-Winnaker-Institut, 2011)

Exposición a temperatura de probetas recubiertas mediante aluminización por "slurries" de aluminio dan lugar en numerosas ocasiones a la aparición de grietas perpendiculares a la superficie del sustrato metálico. Esto desemboca en oxidación interna del sustrato a largo

plazo, ya que estas grietas actúan como canales a través de los cuales puede penetrar el oxígeno y degradar el metal base [28]. Es necesario encontrar un equilibrio entre la capacidad de adhesión del recubrimiento y el espesor de la zona de difusión, ya que cuanto mayor sea el espesor de la región rica en aluminio, mayor serán las tensiones producidas por las diferencias entre los diferentes valores del coeficiente de expansión térmica. El valor más adecuado habrán de ser determinados de forma experimental, ya que variarán en función del sustrato empleado, del "slurry" empleado y del tratamiento térmico.

1.7. Obtención de nano y micro partículas esféricas metálicas

Numerosas propiedades beneficiosas han sido atribuidas en aplicaciones de ingeniería del aluminio y sus aleaciones. Son conocidos por su elevada resistencia mecánica y frente a la corrosión, baja densidad, etc. [91]. Los recubrimientos obtenidos mediante "slurries" para aluminización de sustratos metálicos, se obtienen por deposición de partículas de aluminio o compuestos de aluminio por lo general sin tamaño ni forma definidos. Pero investigaciones más recientes han revelado que, partículas de aluminio de forma esférica y con rango de tamaños comprendido entre 2-20 μm forman preferiblemente esferas huecas consistentes en un caparazón de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con aire contenido en su interior [92]. Debido a este motivo, la aluminización mediante esferas de aluminio de tamaño apropiado para conseguir tras tratamiento térmicos recubrimientos, que estén formados por esferas huecas de óxido de aluminio sinterizadas entre sí, y unidas a su vez al metal base a través de una zona de difusión intermedia, ha sido investigada [93].

La transformación a tamaños extremadamente pequeños de una masa, puede equivalerse a una transformación de estado. Al igual que tras fundir o vaporizarse, las propiedades fundamentales de los materiales convencionales cambian al reducir su tamaño en extremo: Pueden darse cambios en el punto de fusión, en el calor de vaporización, en la energía de ionización, etc. El conocimiento de estas posibles variaciones en las propiedades abre un abanico de posibilidades en el área de desarrollo tanto de nuevos materiales como de nuevas tecnologías [94].

Polvos de aluminio de tamaño fino y ultra fino (estos últimos comprendidos entre 10 y pocos cientos nanómetros) han sido activamente estudiados en el campo pirotécnico, de explosivos, y de sistemas de propulsión. Pero las cuestiones más importantes son, cómo producir polvo de características específicas, y cómo utilizar este polvo producido [94]. Los métodos de obtención varían en función del tamaño de partícula final deseado. Para producir partículas metálicas de rango micrométrico o nanométrico, pueden aplicarse diversos métodos. Algunas de las diferentes posibilidades de obtención son:

- Electro-erosión, proceso mediante el cual materiales conductores de la electricidad pueden ser cortados y conformados mediante descargas eléctricas para dar lugar a nano y micro partículas con gran variedad de morfologías en un amplio abanico de materiales [95, 96, 97];
- Ablación láser, método utilizado generalmente para el corte de materiales metálicos mediante el cual se obtienen partículas esféricas de tamaño micro o nanométrico como producto del proceso de corte [98];
- Electrospray, proceso en el que se generan gotas del metal fundido, que se cargan de electricidad debido que se hacen pasar a través de un campo eléctrico. Tanto la carga como el tamaño de las gotas pueden ser controlados ajustando el flujo y el voltaje aplicado, permitiendo la obtención de partículas nanométricas y micrométricas de forma esférica [99].

- Plasma de corte, método que permite la obtención de nano y micropartículas esféricas. El equipo de corte por plasma actúa como una fuente de calor que funde el material y elimina el metal líquido mediante una corriente de gas. Estas partículas de metal fundido producto del corte, adquieren durante el enfriamiento forma esférica [100].
- Evaporación del compuesto del metal. Ésta técnica puede ser llevada a cabo en horno con atmósfera reductora, para liberar y evaporar el metal de sus compuestos y formar así partículas que condensen en forma esférica [101].

Se encuentran descritos en la literatura aún más ejemplos. Pero los métodos de producción empleados por la empresa suministradora de las partículas de aluminio utilizadas para la realización de esta Tesis que han proporcionado mejor resultado en un rango de tamaños correctamente definido y con forma esférica, son los que se relatan a continuación.

1.7.1. Método de producción por explosión eléctrica de cables

Los métodos basados en la vaporización de metales seguidos de su condensación y formación de partículas están siendo en la actualidad ampliamente desarrollados. Y entre los diversos métodos de vaporización desarrollados para la producción de nano partículas en especial, el método de producción por explosión eléctrica de cable o EEW (Electric Explosion of Wire) está siendo intensamente estudiado [94, 102]. El método WEE se basa en la explosión destructiva de un cable metálico, al ser éste atravesado por una elevada densidad de corriente (mayor que 10^{10} A/m²) [103]. Valores tan elevados de corriente se consiguen generalmente mediante descarga de la corriente de un condensador [104], por lo que estos sistemas utilizan un circuito LC (formado por una bobina y un condensador) para ser capaz de proporcionar toda la energía necesaria [103]. Los circuitos LC, si son ideales, hacen circular la corriente entre la bobina y el condensador, a una frecuencia que se llama la de resonancia, manteniendo la energía de forma indefinida. Si no son ideales, la energía se va perdiendo al pasar de un lado a otro.

Cuando una corriente de valores tan elevados circula a través de un cable metálico, la densidad de energía en el cable puede llegar a superar considerablemente la energía necesaria para romper las uniones atómicas. Como consecuencia, el material puede llegar al punto de ebullición de forma repentina, dando lugar a una mezcla de vapor sobrecalentado y gotas en ebullición del material del cable que ha explotado [104]. El metal es dispersado, al superar su punto de ebullición en un corto periodo de tiempo de apenas algunos micro segundos, explota y queda en forma de plasma. Este proceso se lleva a cabo en atmósfera controlada, de forma que las partículas de metal vaporizado en el plasma condensen sobre la superficie de las moléculas del gas presente en forma de pequeñas partículas esféricas [102]. Este proceso se encuentra resumido de forma esquemática en la figura 29, donde S es el interruptor del circuito, C es el condensador, e I se refiere a la intensidad de corriente que circula a través del sistema.

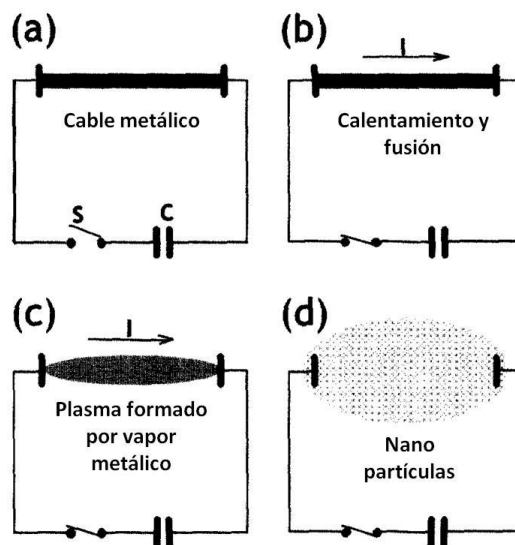


Figura 29: Esquema del mecanismo del método de evaporación y condensación de las partículas en el método EEW (G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee, W. W. Kim, J. Ind. Eng. Chem., vol. 9, N°1, (2003) 71-75)

En un primer lugar la corriente se hace pasar a través del sistema, pero mientras éste permanezca abierto, la corriente se va acumulando en el condensador. Cuando se cierra el circuito el condensador descarga la energía acumulada, la cual atraviesa el cable metálico con valores superiores a 10^{10} A/m². El proceso puede entenderse también con ayuda de las curvas de corriente e intensidad representadas en la figura 30. El metal se calienta por el efecto Joules hasta alcanzar rápidamente su punto de ebullición, punto en el cual explota y da lugar a un plasma de vapor metálico, compuesto por partículas superfinas [105]. Antes de vaporizarse el metal se reblandece al acercarse a su punto de fusión (t_1). A partir de este punto el metal expande, provocando un aumento en la resistencia eléctrica que le hace perder su conductividad eléctrica. Suficiente expansión del material provoca que la resistencia sea demasiado elevada (t_2), lo cual detiene momentáneamente el flujo de corriente entre el corto tiempo que discurre entre la fusión y la explosión del cable metálico ocasionada por la extrema expansión del material [103]. Las partículas producto de la expansión pueden actuar a su vez como condensadores, acumulando la energía hasta que a su vez descargan la corriente de nuevo (t_3). El circuito vuelve a entrar en funcionamiento y se registra de nuevo el paso de la corriente, hasta que se agota completamente.

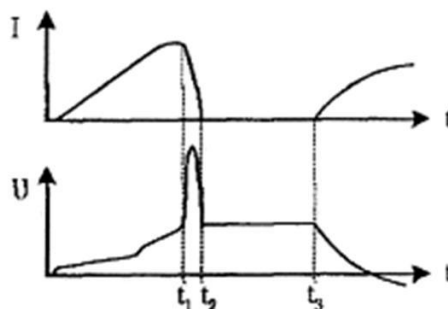


Figura 30: Curvas de intensidad y voltaje en función del tiempo típicas para los procesos EEW (Y. A. Kotov, Journal of Nanoparticle Research 5 (2003) 539-550).

En función de la atmósfera seleccionada pueden obtenerse partículas de un metal o sus aleaciones (atmósferas inertes) o de diversos compuestos químicos (atmósfera reactiva). Las partículas así formadas, son obtenidas en forma esférica tras este proceso [94].

1.7.2. Método de soplado del metal fundido

Otra La técnica desarrollada por la empresa suministradora del material empleado durante el desarrollo del proyecto, para la formación de las partículas esféricas de aluminio cuando se requiere su obtención en el rango microscópico, es el soplado del metal fundido por gas inerte. El metal es fundido, y al caer a través de un tubo de longitud determinada, se enfrenta a una corriente de gas que circula en dirección opuesta.

Este gas (nitrógeno o argón) rompe las partículas de metal fundido en partículas de menor tamaño, las cuales adquieren su forma esférica debido a que solidifican durante el proceso de caída [106]. El proceso se encuentra representado esquemáticamente en la figura 31.

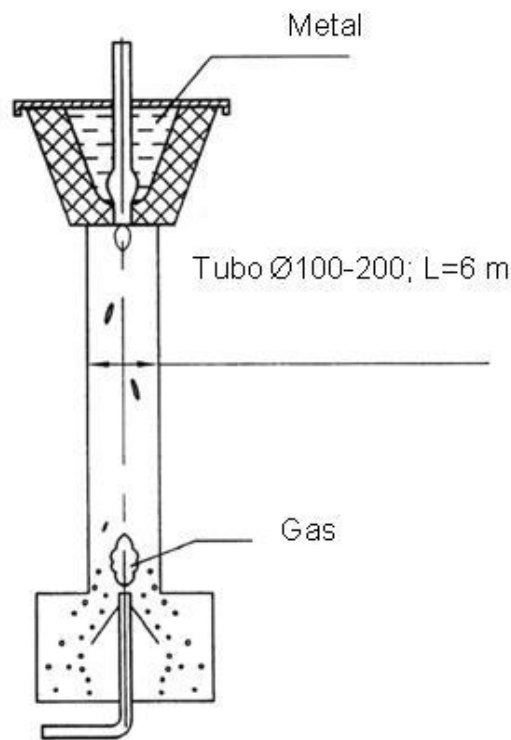


Figura 31: Método para la producción de micropartículas esféricas

Una vez formadas, las partículas son recogidas mediante ciclones y clasificadas por tamaños mediante clasificadores centrífugos [106]. El esquema de este proceso se representa de forma esquemática en la figura 32.

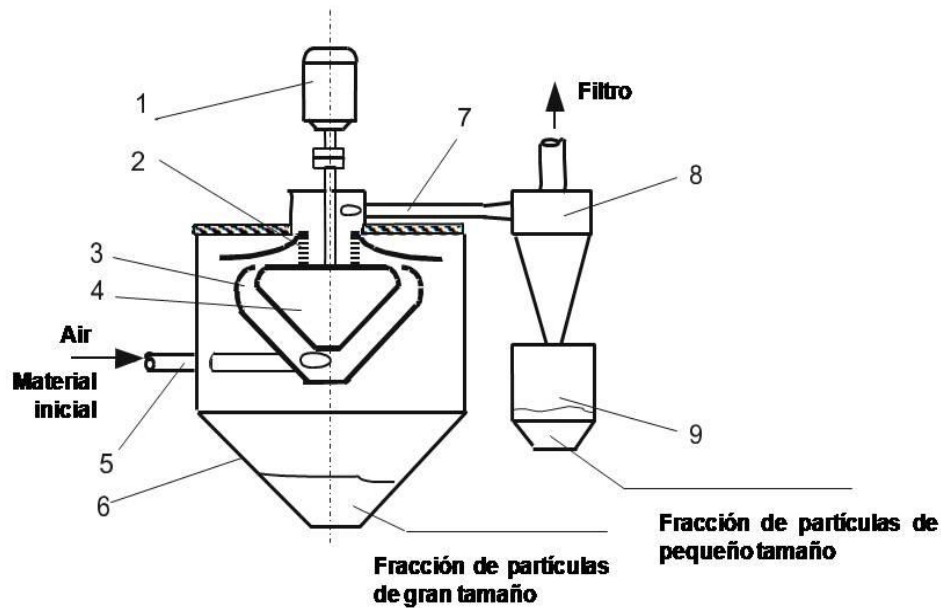


Figura 32: Esquema de clasificador centrífugo, siendo 1: Componente eléctrico; 2: Discos del motor; 3: Embudo; 4: Carenado del rotor; 5: Entrada al sistema; 6: Colector de partículas grandes; 7: Salida del sistema; 8: Ciclón; 9: Colector para partículas pequeñas

1.7.3. Sinterización de las partículas

Se trata de una técnica de conformado que consiste generalmente en dos etapas. En una primera etapa, una masa de polvo, generalmente con una pequeña cantidad de agua u otro ligante y utilizando partículas grandes y pequeñas mezcladas en las proporciones adecuadas, se compacta con la forma deseada mediante aplicación de presión. Así se minimiza la fracción de espacio vacío. En una segunda etapa la pieza se somete a un tratamiento térmico durante el cual se encoge, experimentando una reducción de porosidad y un aumento en su integridad mecánica y resistencia. Este es el proceso conocido como **sinterización** [85]. Durante la etapa inicial de la sinterización se forman cuellos a lo largo de las regiones de contacto entre las partículas adyacentes. Se forma también un límite de grano dentro de cada cuello y cada intersticio entre partículas se convierte en un poro. A medida que progresa la sinterización, los poros se hacen menores y más esféricos, mediante el mecanismo ilustrado en la figura 33 [85, 107].

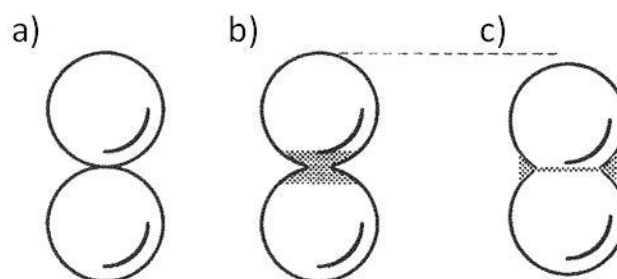


Figura 33: cambios microestructurales que ocurren durante el sinterizado de un polvo compactado. (a) Partículas después del prensado. (b) Coalescencia de partículas y formación de poros a medida que empieza la sinterización. (c) A

medida que la sinterización ocurre, los poros reducen su tamaño y hay una contracción en el tamaño de la pieza, o densificación del material. (M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, IOP Publishing Ltd, 2003)

La sinterización se realiza por debajo de la temperatura de fusión pero a temperaturas cercanas a ella, por lo que generalmente no hay fase líquida, el transporte de masa necesario se realiza por difusión atómica desde el interior de las partículas hasta las regiones de formación de los cuellos. La fuerza motriz del movimiento de los átomos es la reducción del área total de la superficie de las partículas, ya que las energías superficiales son mayores que las energías de los límites de grano [107].

Uno de los asuntos a la hora de desarrollar un recubrimiento robusto y fiable, es el estudio de cómo este recubrimiento evoluciona durante su empleo a elevada temperatura. Por analogía con el comportamiento de otras cerámicas porosas, a la hora de utilizar un recubrimiento cerámico sobre un sustrato metálico para su empleo como barrera térmica, se ha de esperar que el recubrimiento densifique debido a la reducción de energía asociada con el exceso de área superficial de los poros. La densificación aumenta inevitablemente el módulo elástico, y por tanto la facilidad de adaptarse al sustrato metálico. Por otra parte, disminuye la fracción de volumen ocupada por los poros, lo cual aumenta la conductividad térmica al perder el aire contenido en ellos. Todo esto puede dar lugar a fallos en el recubrimiento, primero debido a que en un recubrimiento con mayor grado de sinterización, hay mayor diferencia en los valores de expansión térmica, y segundo por las tensiones laterales que sufre el recubrimiento al tratar de sinterizar y por tanto cambiar de volumen, estando adherido a otro material que no está sufriendo la misma transformación. Teniendo en cuenta que con la evolución de los métodos, las temperaturas de operación serán cada vez mayores, es de esperar que este problema sea cada vez más importante [71].

2. Innovación del proyecto

Innovación de la investigación

Los sistemas tradicionales de recubrimiento tanto cerámicos como metálicos, están diseñados generalmente para una aplicación definida. La aluminización por ejemplo es un sistema de recubrimiento utilizado para la protección frente a la oxidación gracias a la formación de una capa de alúmina sobre la superficie del sustrato metálico. Por otra parte, sistemas de recubrimientos más complejos como sistemas de barrera térmica requieren la aplicación de varios sistemas (como el *"bond coat"* o el aislante cerámico) para alcanzar el grado de protección adecuado.

A diferencia de estas técnicas, un tipo completamente innovador, no convencional y económico de sistemas de recubrimiento multifuncionales para aplicación a alta temperatura ha sido investigado durante el desarrollo del proyecto europeo FP7 conocido como PARTICOAT. Este novedoso sistema debe ofrecer una alternativa para un gran abanico de posibilidades de aplicación en la industria, como en turbinas de gas y vapor en plantas de producción de energía, motores para aplicación aeronáutica, cámaras de combustión, calderas, generadores de vapor, plantas de quemado de residuos, y protección frente a fuego para composites entre otros.

Debido a la necesidad de protección de las barreras térmicas definida en el capítulo 1.6.6, y a la complejidad en la producción de las mismas y por tanto su elevado coste, aparece la idea de producir estos sistemas completos en una sola etapa, formadas además por aluminio y Al_2O_3 , como posible solución. Dentro del ámbito de este proyecto PARTICOAT, se ha desarrollado la presente Tesis doctoral con el objetivo de desarrollar un método de producción que permita formar en una sola etapa un sistema completo de barrera térmica (TBC). Este estudio comprende tanto el desarrollo del método de aplicación y formación de los recubrimientos protectores, como su caracterización y evaluación posterior.

Esta forma de protección de superficies se basa en el concepto de la aplicación de partículas esféricas de aluminio con tamaños comprendidos entre 1 y 20 μm , bien definidas y caracterizadas, a partir de pulpas para formar un recubrimiento sobre diferentes sustratos metálicos. Se lleva a cabo la aluminización de la superficie del sustrato para obtener así una mayor resistencia a la corrosión gracias al carácter inerte de la capa de alúmina que se formará a elevadas temperaturas. Resulta así un material compuesto, en el que el material base aporta las características estructurales básicas mientras el recubrimiento ofrece unas propiedades diferentes. En muchas de las aplicaciones, esta pequeña cantidad contenida en el recubrimiento es suficiente para determinar todas las propiedades del conjunto sustrato recubrimiento [18]. En estudios anteriores en los que diversos tipos de recubrimiento en forma de "slurries" han sido ensayados, las muestras sometidas a aluminización son las que ofrecen resultados superiores en cuanto a la resistencia frente a oxidación y corrosión, en comparación con los recubrimientos producidos mediante otros elementos [16]. Sin embargo, la mayoría de los "slurries" empleados hasta el momento, si son de base orgánica

pueden dar lugar a emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), y si son base acuosa contienen habitualmente Cr (VI) o fosfatos, también tóxicos [134, 135, 136]. Un método de producción medioambientalmente más adecuado es por ello investigado en el ámbito de esta Tesis doctoral, mediante el estudio de "slurries" basados en un sólo componente líquido, no tóxico y no contaminante. El esquema de este proceso puede verse en la figura 34.

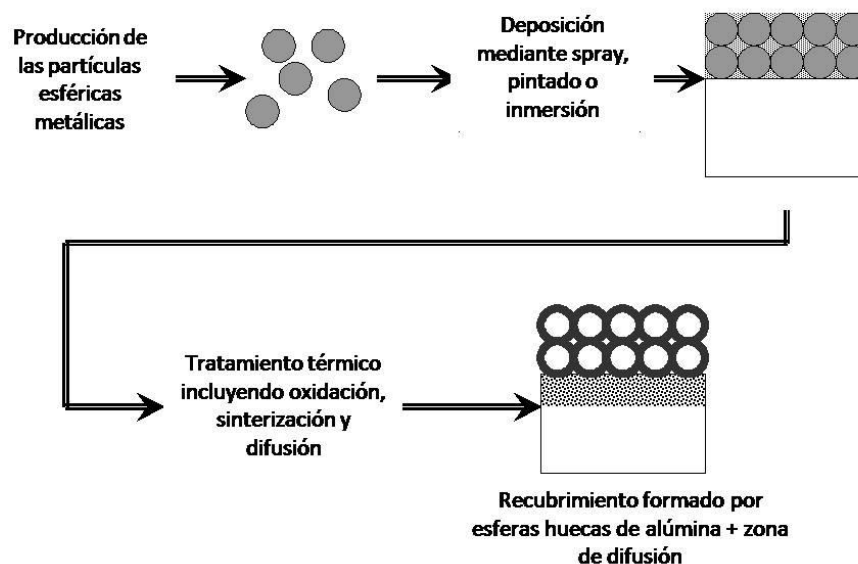


Figura 34: Esquema del concepto del proyecto.

El método de aluminización aplicado consiste en la difusión de aluminio sobre el sustrato mediante la deposición de partículas esféricas de aluminio junto con el adhesivo adecuado para su correcta aplicación. Tras aplicar después el correcto tratamiento térmico, el vehículo líquido que acompaña a las partículas y facilita su aplicación es eliminado, y ha de formarse un sistema de recubrimiento consistente en las siguientes partes:

- Una capa de difusión rica en aluminio formada en la superficie del sustrato metálico gracias a la difusión del aluminio contenido en las partículas. Esta capa, formada principalmente por intermetálicos de aluminio, formará a alta temperatura una capa protectora de alúmina sobre la superficie que proporcionará al material resistencia frente a la oxidación y a la corrosión. Los aluminuros formados durante el proceso de formación de las capas son compuestos intermetálicos son de elevada fragilidad por lo general, pero esta fragilidad es en cualquier caso menor que la de un material cerámico ya que los enlaces atómicos en un material intermetálico son parcialmente metálicos. La capa de difusión formada por este tipo de compuestos debería comportarse como un intermedio conector entre la el sustrato metálico y la capa cerámica de alúmina, es decir, servir de "bond coat" para la adhesión de la capa de partículas.

- Un recubrimiento superficial de alta adherencia formado por esferas huecas de alúmina sinterizadas entre sí. Al aplicar el tratamiento térmico sobre las partículas de aluminio el aluminio difundirá hacia el exterior de la esfera y el oxígeno hacia el interior de la misma. Un esquema de esta transformación puede verse en la figura 35. El aluminio tiene una gran tendencia a pasivarse superficialmente, formando una costra de óxido de aluminio. El oxígeno ha de atravesar esta capa de alúmina formada alrededor de las partículas de aluminio, pero lo hace más lentamente de lo que el aluminio escapa de ellas, por lo que la capa de alúmina crece hacia el exterior, aumentando ligeramente el diámetro de las esferas. Debido a este proceso la partícula queda hueca, conteniendo aire en su interior: Parte del oxígeno que penetra queda en el interior de la esfera atrapado, no encontrando aluminio con el que reaccionar y proporcionando así aislamiento térmico. Al mismo tiempo, el aluminio que las partículas contienen difunde hacia el metal y forma una capa de difusión entre el sustrato y el recubrimiento, rica en aluminio. Cuando esta probeta sea posteriormente sometida a tratamientos térmicos a alta temperatura, este aluminio se pasivará formando una capa protectora de óxido de aluminio sobre la superficie, y protegiendo de este modo al material base frente a la oxidación y a la corrosión. Esta capa de esferas huecas de alúmina suma al efecto protector del óxido de aluminio el aislamiento térmico proporcionado por el aire contenido dentro de las mismas. Es este aire el que habrá de proporcionar el efecto de barrera térmica deseado.

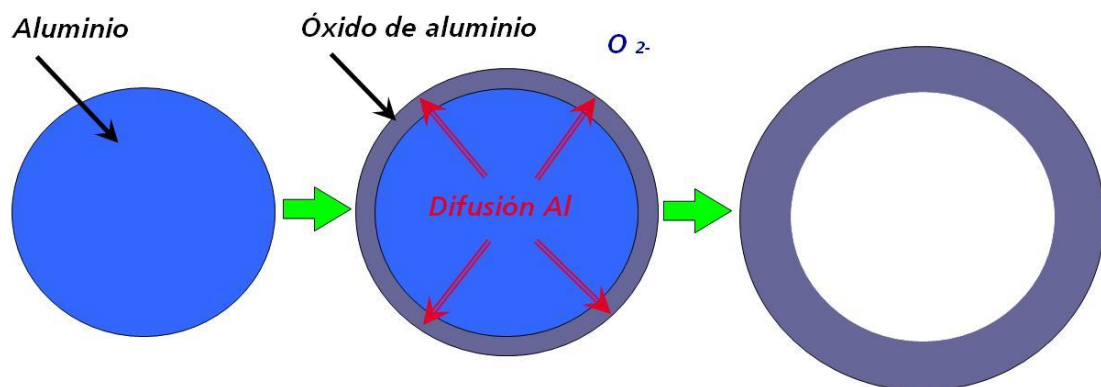


Figura 35: Conversión de nano/micro partículas metálicas de aluminio en esferas huecas de óxido de aluminio

La aportación innovadora de esta Tesis doctoral reside en obtener tanto un aluminizado superficial como un recubrimiento con efecto de barrera térmica sobre sustratos metálicos, todo ello en un único tratamiento térmico. Esto supondría una reducción del coste del proceso en el caso de que esta barrera térmica formada sea conveniente para el proceso, ya que el coste sería mucho menor que en el caso de las barreras térmicas convencionales.

Con respecto a la aluminización a la que se somete al sustrato, es posible conseguir mediante éste método también un mejor control de la capa obtenida, de su composición y

de su espesor, gracias al estudio de la influencia del tamaño de las partículas empleadas en la velocidad de difusión y oxidación del aluminio.

Gracias a la aportación del aislamiento térmico de la fase gaseosa contenida en las partículas huecas, se amplía el campo de aplicación de estas barreras térmicas. La selección del material metálico a proteger no se ve restringido a aquellos que formen óxidos con baja conductividad térmica como la zirconia. Al ser las esferas compuestas por un material cerámico como la alúmina, dan lugar a reducidas disminuciones de volumen durante la sinterización. No pierden su forma esférica, y mantienen así su adherencia al sustrato metálico y su contenido en aire. El valor del coeficiente de expansión térmica y conductividad térmica de diferentes óxidos que están representados en la figura 21 corresponde a materiales en una pieza. El valor para un sistema de recubrimiento como el planteado a base de esferas huecas serían diferentes, debido a que en este caso ha de sumarse el carácter aislante del aire que contienen. Es por ello, que a pesar de que los sistemas TBC (barreras térmicas) convencionales emplean YSZ (zirconia estabilizada con Y_2O_3) debido a su menor conductividad térmica (figura 20, figura 21), se espera obtener mediante este método recubrimientos a base de alúmina, pero con valores de aislamiento térmico capaces de competir con el de los TBCs convencionales gracias al aire contenido en las esferas.

3. Objetivos

Objetivos de la investigación

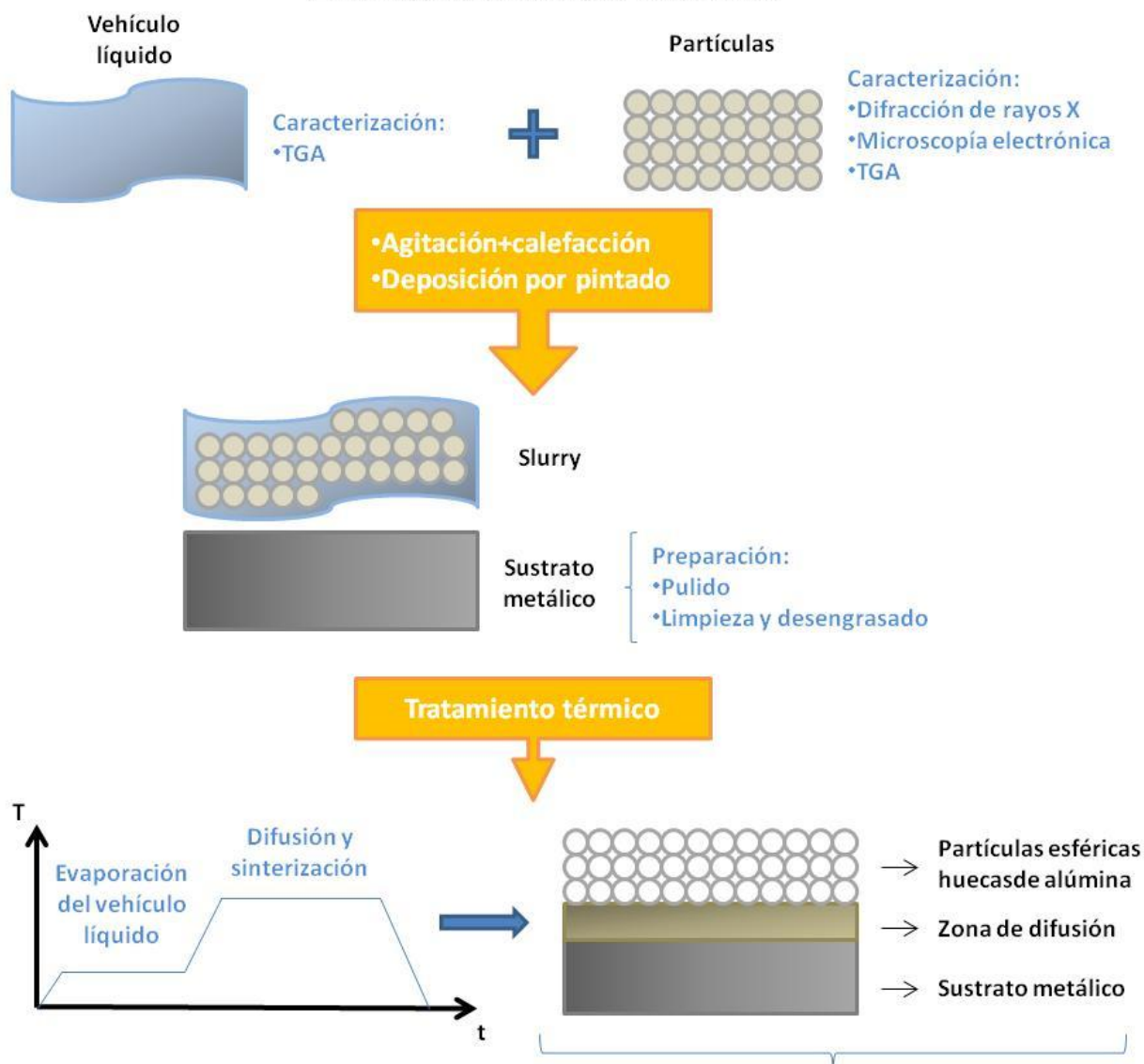
Durante el desarrollo de esta Tesis se han perseguido los siguientes objetivos.

- Desarrollo de un sistema de recubrimiento alternativo para aplicación a alta temperatura, basado en la aplicación de partículas esféricas de aluminio de tamaño adecuado, resistente a atmósferas oxidantes y agresivas, y con una amplia posibilidad de aplicaciones industriales.
- Investigación de la influencia del tamaño y composición de las partículas depositadas en la formación de la capa de difusión entre recubrimiento y sustrato, en su anchura y homogeneidad; ya que esto determinará la protección del acero frente a los factores externos.
- Investigación del procedimiento de deposición más adecuado, así como del tratamiento térmico necesario para la formación de recubrimientos capaces de afrontar oxidación a alta temperatura.
- Selección del vehículo líquido más adecuado para obtener la máxima adherencia entre la capa de partículas y el sustrato metálico.
- Caracterización del sistema recubrimiento-capas de difusión-sustrato metálico por diversos métodos (MEB; DRX)
- Estudio del efecto de barrera térmica de las capas formadas por esferas huecas de alúmina.
- Estudio de las propiedades mecánicas y del comportamiento de los sistemas de protección obtenidos frente a exposiciones a altas temperaturas, para un conocimiento avanzado de los mecanismos de envejecimiento y degradación de los recubrimientos.

El objetivo es por tanto investigar la formación de los recubrimientos y demostrar su funcionalidad, la cual puede incrementar sustancialmente el rango de temperaturas de aplicación de los materiales y reducir el coste de formación de sistemas TBC. La flexibilidad y posibilidades de este tipo de recubrimientos quedan patentes gracias a la adición de otros elementos, añadidos para modificar las características del recubrimiento. Con este estudio se pretenden mejorar los procesos de aluminización, obteniendo capas de difusión de mayor espesor, que proporcionen una mayor protección frente a la corrosión y a la oxidación de los aceros, aislando al mismo tiempo frente a la temperatura exterior.

En la figura 36 se muestra el desarrollo seguido durante la experimentación llevada a cabo para el desarrollo de la presente Tesis doctoral.

1º) Formación del recubrimiento



2º) Caracterización del recubrimiento

- Difracción de rayos X
- Microscopía electrónica
- Exposición a alta temperatura
- Medidas de dureza
- Ensayos de barrera térmica
- Difracción de rayos X a alta temperatura

Figura 36: Resumen esquemático de la experimentación llevada a cabo para el desarrollo del proyecto

Durante los capítulos siguientes se describirán los métodos experimentales necesarios para este fin, así como los resultados obtenidos y su discusión.

4. Procedimiento experimental

4.1. Etapas

El desarrollo experimental de este trabajo ha sido llevado a cabo en 3 etapas principales, descritas en la figura 36. En cada una de ellas se siguen distintos fines, con el fin de alcanzar los objetivos fijados para el sistema de recubrimiento a desarrollar.

- En la primera parte del trabajo se ha llevado a cabo la caracterización de las partículas de aluminio empleadas en el proceso de aluminización, y su comportamiento frente a oxidación a alta temperatura ha sido estudiado mediante difracción de rayos X a alta temperatura *in-situ*.
- En la siguiente etapa, han sido definidos los diferentes parámetros necesarios para la obtención de un recubrimiento adherente tanto sobre aleación 321 (base hierro) como inconel 738 (base níquel), y con formación de una capa de difusión ancha y homogénea compuesta por aluminuros. El tratamiento térmico requerido, atmósfera de trabajo, vehículo líquido, preparación metálica superficial, tamaño de partícula y adiciones de elementos alternativos han sido estudiados.
- Por último, se ha llevado a cabo la caracterización de los sistemas de recubrimiento obtenidos en el punto anterior. Su estabilidad frente a exposiciones cíclicas e isotérmicas a alta temperatura, su adherencia, dureza y capacidad de aislamiento térmico han sido puestos a prueba mediante diversos ensayos.

De este modo ha sido posible comprender el comportamiento de las partículas esféricas de aluminio frente a oxidación, desarrollar el recubrimiento con las mejores características y comprobar su resistencia frente a oxidación y su capacidad aislante.

4.2. Material

Se realizaron estudios de formación de recubrimientos, y sobre sus propiedades y evolución tras exposiciones a alta temperatura. Estas probetas simulan el comportamiento en las diversas aplicaciones definidas para el recubrimiento. Las probetas han sido recubiertas mediante "slurries". Las partículas son depositadas sobre las superficies metálicas previamente pulidas y limpias mediante un vehículo líquido. Los sustratos metálicos utilizados se describen a continuación, así como las partículas y vehículo líquido empleados.

4.2.1. Aleaciones 321/347

Dos aleaciones base hierro han sido seleccionadas como sustrato: La aleación 321 y la aleación 347 (material obtenido por cortesía de Thyssen Krupp A.G.). La composición química de ambas se encuentra detallada en la tabla 6. Tanto la aleación 321 como la 347 son aceros inoxidables estabilizados, que ofrecen como principal ventaja una excelente resistencia frente a la corrosión intergranular frente a largas exposiciones a elevada temperatura. Evitan la precipitación de carburos de cromo que sucede entre 427 °C y 816 °C (800 °F y 1500 °F) debido a su bajo contenido en carbono, que minimiza el riesgo de precipitación de carburos, y a los elementos de aleación que los estabilizan [108].

Tabla 6: Máximo porcentaje en peso para los elementos de aleación de aceros 321 y 347

Elemento	321	347
Carbono*	0.08 máx.	0.08 máx.
Manganeso	2.00 máx.	2.00 máx.
Fósforo	0.045 máx.	0.045 máx.
Azufre	0.03 máx.	0.03 máx.
Silicio	0.75 máx.	0.75 máx.
Cromo	17.00-19.00	17.00-19.00
Níquel	9.00-12.00	9.00-13.00
Niobio + Tántalo**	-	10xC min a 1.00 máx.
Titanio	5x(C+N) min a 0.70 máx.	-
Nitrógeno	0.10 máx.	-
Hierro	Bal.	Bal.
	*También disponible grado H con Carbono 0.04 – 0.10%.	
	**En grado H este porcentaje varia.	

La aleación 321 se estabiliza frente a la formación de carburos de cromo mediante adición de titanio. La aleación 347 se estabiliza mediante adición de niobio y tántalo. La composición exacta de ambas aleaciones puede verse en la tabla 6.

Se trata en ambos casos de acero inoxidable austenítico con una estructura cúbica de caras centradas. Es esencialmente no magnético en estado recocido. Sometidas al tratamiento térmico adecuado de recocido, las aleaciones 321 y 347 consisten principalmente de austenita y carburos de titanio o niobio. Pequeñas cantidades de ferrita pueden o no aparecer en la microestructura, así como pequeñas cantidades de fase sigma pueden aparecer durante largas exposiciones en el rango de 593-816 °C (1000-1500 °F). Las aleaciones estabilizadas 321 y 347 no son endurecibles por tratamiento térmico, sólo pueden someterse a endurecimiento en frío.

La temperatura de recocido para las aleaciones 321 y 347 es 928-1093 °C (1800-2000 °F). Aunque el primer propósito de este tratamiento térmico es obtener aleaciones más dúctiles y trabajables, estos aceros son sometidos en ocasiones también a tratamientos de relajación de tensiones dentro del rango de precipitación de carburos. La temperatura máxima de

proceso no debe superar la temperatura de estos tratamientos térmicos, si no se quiere perder la estructura del material [108].

Ambas aleaciones ofrecen una resistencia frente a corrosión similar. Tratamientos térmicos largos en el rango de precipitación de carburos de cromo pueden afectar a esta resistencia, sobre todo en caso de que se encuentre combinado con atmósferas agresivas o corrosivas. Aceros del mismo tipo pero que no contienen elementos estabilizantes, como la aleación 304, sufren corrosión intergranular bajo el mismo tipo de tratamiento cuando pasan durante calentamiento o enfriamientos lentos entre 427-816 °C (800 y 1500 °F). Carburos de cromo precipitan en los límites de grano, y en presencia de elementos corrosivos, estas fronteras de grano serán atacadas preferentemente, resultando en un debilitamiento general del metal.

En general, las aleaciones 321 y 347 se usan para equipamientos pesados soldados, que no pueden ser recocidos y cuya temperatura de operación está entre 427-816 °C (800 y 1500 °F), o que se han de someter a enfriamientos lentos a través de este rango de temperaturas.

Es importante recordar, que la facilidad de los aceros inoxidable para mantener por sí mismos sus superficies limpias muchas veces permite una mejor transferencia del calor que en otras aleaciones que en teoría posean una mayor conductividad térmica [108].

4.2.2. Inconel 738 (IN738)

El excelente comportamiento frente a corrosión y las elevadas propiedades mecánicas que presentan, hacen que las aleaciones de níquel sean favoritas a la hora de ser empleadas como materiales resistentes a alta temperatura [16, 30]. Entre ellas, una de las aleaciones más utilizadas para este fin es la aleación Inconel 738, debido a su elevada resistencia al fallo por fluencia y a la corrosión a alta temperatura [30, 109]. Es ampliamente utilizada en motores para aplicaciones aeronáuticas y turbinas en plantas de generación de energía [109]. Por ello, ha sido seleccionada como sustrato para la deposición de recubrimientos de aluminio.

Las propiedades mecánicas de muchas superaleaciones de base níquel dependen fuertemente de la precipitación de la fase denominada γ' . El caso del Inconel 738, se trata de un aleación base níquel reforzada por precipitación de fase γ' , precipitados en forma bien cuboide o bien esférica [109, 110]. El reforzamiento proporcionado por la fase γ' en esta aleación dependerá del tamaño, forma y volumen de los precipitados, así como del espacio que dejen entre sí. El aumento del tamaño de los precipitados de γ' sigue una ley lineal, siendo éste uno de los factores más importantes a tener en cuenta a la hora del empleo de esta aleación. De entre los diversos mecanismos de fallo que puede presentar, el más relevante es el daño térmico, que provoca que la estructura inicial se degrade al aumentar el porcentaje de fase γ' al crecer el tamaño de sus precipitados y al transformarse la fase β -NiAl (capítulo 1.3.2.3) [110].

La composición química de la aleación IN 738 se encuentra detallada en la tabla 7. El material ha sido obtenido a través de SIEMENS A.G.

Tabla 7: Composición media de la superaleación IN738 (K. V. Dahl, J. Hald, A. Horsewell. Deffect and Diffusion Forum, Vol. 258-260, pp. 73-78, 2006)

IN738	Cr	Co	Al	Ti	W	Ta	Mo	C	Zr	B	Nb	Ni
%masa	16,0	8,5	3,4	3,4	2,6	1,75	1,75	0,11	0,04	0,01	0,85	Bal.

4.2.3. Vehículo líquido ("*binder*")

Los "slurries" depositados en los diversos experimentos se han producido utilizando como base distintos tipos de vehículo líquido o "binder":

Base acuosa: PVA (polivinilalcohol) y agua destilada en relación 1/10. Se ha unificado el proceso, requiriendo un día completo en agitador magnético a 50 °C para la completa disolución de los cristales de PVA mediante agitación continua y vigorosa, y una hora de agitación a 50 °C antes de ser aplicado sobre sustrato. La utilización de agua sin impurezas es importante, ya que ha sido demostrado que la presencia de impurezas puede afectar y dar lugar a variaciones en la viscosidad de la disolución [61].

Base orgánica: PEG (polietilenglicol) 400, PEG 600, y N-butilpalmitato/-estearato. Se ha unificado el proceso en ambos casos, requiriendo un día completo la homogeneización en agitador magnético a temperaturas entre 40-50 °C, y una hora de agitación a temperaturas comprendidas entre 40-50 °C previa a cualquier aplicación.

Todos ellos fueron suministrados por la empresa Merck Chemicals. Las diferentes temperaturas de curado han sido determinadas mediante análisis termogravimétrico de las muestras.

4.2.4. Partículas

Antes del comienzo de los experimentos, el polvo de aluminio consiste en partículas esféricas, clasificadas según el tamaño medio de las mismas. Todas las partículas de aluminio utilizadas han sido producidas y proporcionadas por SIBTHERMOCHIM, Rusia. Las partículas nanométricas han sido obtenidas mediante el método de obtención WEE (Wire electrical explosion), explosión eléctrica del cable en atmósfera de argón. Las partículas en el rango micrométrico han sido obtenidas mediante el método de soplado del metal fundido. [111].

Los rangos de tamaños de partícula de aluminio que han sido empleados en el transcurso de esta investigación, fueron 0,3-0,7 μm ; 2-3 μm ; 5 μm ; 1-20 μm ; 10-25 μm y 30-50 μm .

Han sido también empleadas como aditivo partículas de boro cristalino para aplicaciones en procesos electroquímicos (Merck Chemicals).

La deposición de las partículas sobre el sustrato metálico se ha llevado a cabo mediante pintado [63] con "slurries" formados a partir de mezclas de las partículas y el "binder" o vehículo líquido, seguido de un tratamiento térmico para conseguir la unión entre las distintas fases.

Antes del comienzo de los experimentos, una intensiva caracterización sobre las partículas ha sido realizada para un mayor entendimiento de los procesos que tienen lugar durante la formación de los recubrimientos y para aumentar la fiabilidad y reproducibilidad del método desarrollado.

4.3. Preparación metalográfica

La deposición de las partículas de aluminio se ha llevado a cabo en atmósfera de aire, mediante pintado de los sustratos limpios y pulidos. Se describen a continuación la preparación metalúrgica necesaria para la fabricación de los recubrimientos.

4.3.1. Probetas metálicas

Todos los experimentos tienen lugar sobre muestras planas, 20x10x0,5 mm para la aleación 347, 20x10x1.5 mm para la aleación 321 y 20x10x1,5-2 mm para la aleación Inconel 738. El espesor de esta última puede sufrir ligeras variaciones debido a que el corte de las muestras se ha realizado en diferentes emplazamientos.

4.3.2. Utilización del vehículo líquido

Tanto en el caso de "binders" base acuosa como base orgánica, la proporción "binder"/partículas de aluminio ha sido 1/1. Los "slurries" han sido en cada ocasión homogeneizados de nuevo mediante calefacción y agitación, como se explica en el punto 4.2.3.

4.3.3. Desbaste y pulido

La unión entre el recubrimiento y el sustrato es químico y no mecánico, razón por la cual se requieren superficies lisas y limpias [72]. Por ello, todas las muestras han sido pulidas hasta una granulometría de 1500 SiC, 500 SiC o 120 SiC, en función del experimento realizado, con lijado circunferencial, de forma que la superficie quede lo más homogénea posible, sin una dirección preferencial del lijado.

Tras ello, son desengrasadas y limpiadas, en primer lugar mediante un desengrasante alcalino seguido de un abundante aclarado, primero con agua y segundo con etanol para eliminar los restos de agua. Tras este proceso, se han eliminado las partículas más adheridas mediante la utilización combinada de etanol y ultrasonidos [112].

4.3.4. Embutido

Para hacer posible la evaluación del carácter adhesivo de los recubrimientos formados es necesaria una posterior preparación de las muestras que permita la observación de los

cortes transversales. Para ello las muestras han sido embutidas verticalmente en resina de montaje en frío de la firma Struers, modelo EpoFix Resin. Tras ser embutidas, las muestras son pulidas en pulidora automática hasta alto grado para una mejor visualización de los resultados. Una vez finalizado el pulido, ha sido utilizada una suspensión coloidal de sílica para un acabado más fino.

4.4. Equipos utilizados

4.4.1. Horno de mufla

Los tratamientos térmicos necesarios tanto para formar las recubrimientos protectores sobre el sustrato como comprobar el comportamiento de los recubrimientos a alta temperatura, han sido llevados a cabo mediante la utilización de tres hornos de las mismas características: Horno de mufla fabricado por Linn, modelo LM 512.27 con programador G800 P y temperatura máxima de 1340 °C. Con una rampa de temperatura máxima de 1200 °C en una hora, trabaja en atmósfera de aire, y no dispone de posibilidad de enfriamiento forzado. En los siguientes esquemas se muestran los gráficos de los tratamientos térmicos llevados a cabo sobre las probetas para la formación del recubrimiento. Consiste en un calentamiento progresivo hasta la temperatura de curado para la eliminación del vehículo, seguida de otro incremento en la temperatura hasta alcanzar la temperatura necesaria para la sinterización y la difusión, bien en un sólo paso (figura 38) o bien en dos rampas diferenciadas (figura 37).

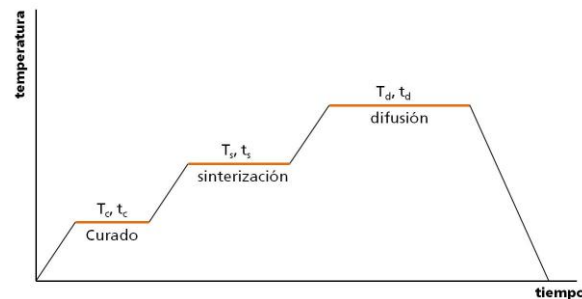


Figura 37: Esquema del tratamiento térmico llevado a cabo para la formación del recubrimiento cuando este se lleva a cabo en tres pasos.

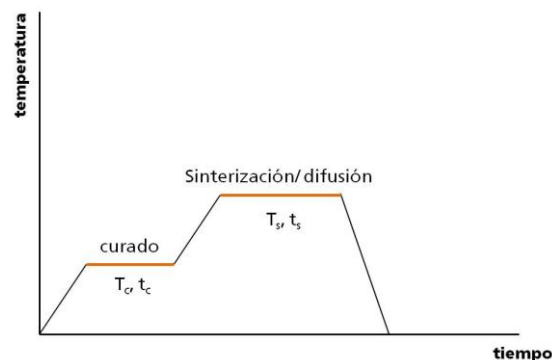


Figura 38: Esquema del tratamiento térmico llevado a cabo para la formación del recubrimiento cuando este se lleva a cabo en dos pasos.

La resistencia frente a oxidación de los recubrimientos ha sido también ensayada en horno de mufla, en atmósfera de aire y en condiciones tanto isoterma como cíclicas. Los ensayos de oxidación cíclicos son comúnmente utilizados en la evaluación de materiales recubiertos, ya que en este tipo de ensayo el material se encuentra en una situación muy similar a la que puede sufrir cuando es expuesto a las condiciones reales de servicio.

4.4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina [113].

4.4.2.1. *Los Rayos X*

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de la misma naturaleza que la de la luz, pero con una longitud de onda mucho menor. Su unidad de medida es el Angstrom, equivalente a 10^{-8} cm, teniendo los rayos X empleados en difracción longitudes de onda de entre 0,5-2,5 Å frente a los 6000 Å de la luz visible [113, 114].

Los rayos X se producen cuando una partícula, generalmente electrones, cargada con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Esta radiación se obtiene en un dispositivo conocido como **tubo de rayos X** [113]. Cuando el voltaje del tubo supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a determinadas longitudes de onda, llamados líneas características ya que la longitud de onda es función del material del tubo. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc., en orden de longitud de onda creciente (correspondientes al número cuántico principal 1, 2, 3, etc.), pero son las líneas K las más útiles en difracción. Las de mayor longitud de onda son absorbidas con más facilidad. Dentro del conjunto K aparecen a su vez varias líneas, de las cuales sólo se observan las más intensas al realizar difracción de rayos X: Son las líneas $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$ (esta última de menor intensidad) [113].

4.4.2.2. *Interacción de los rayos X con la materia*

Los rayos X interaccionan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. La interacción de los rayos X con la materia puede ocurrir mediante dos procesos:

- La radiación es desviada sin pérdida de energía, es decir, se dispersa con la misma longitud de onda que la radiación incidente. Este fenómeno es el que da lugar a la difracción.
- La radiación interacciona con el material mediante una serie de choques inelásticos, dando lugar al aumento de la temperatura de la muestra o a fenómenos de fluorescencia.

La difracción es un fenómeno de dispersión. Los átomos se encuentran dispuestos periódicamente en una red, por lo que los rayos dispersados por estos átomos tendrán unas

relaciones de fase definidas entre ellos. Estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en algunas de las direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos X difractados.

La dispersión de rayos X de un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón, y la amplitud dispersada por una celda unidad es la suma de la amplitud dispersada por los átomos que la componen. Es por ello que al analizar una misma muestra en diferentes estados físicos, la información obtenida puede variar en intensidad y forma con respecto a la señal teórica esperada. Los rayos X dispersados por varios átomos de un material, originan radiación en todas direcciones al igual que un único átomo, pero en este caso se producen interferencias debido a los desfases coherentes inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos [113, 114]. Debido a ello, la señal se hace más intensa y aguda cuanto mayor es la cristalinidad del material objeto de estudio. Materiales líquidos, gaseosos o con estructuras amorfas darán lugar a señales más anchas y de difícil detección, ya que la resultante de la difracción es menor [114]. La temperatura es un factor que también influye en la intensidad detectada: La agitación térmica reduce la intensidad de un haz difractado debido a que provoca que las redes atómicas vibren y no se encuentren en sus posiciones habituales, hasta alcanzar una temperatura en la que la señal se pierde por completo [113]. Igualmente, en materiales policristalinos fuertemente orientados será también difícil detectar la señal en el caso de que la orientación de los planos no sea la adecuada para el proceso.

4.4.2.3. Métodos experimentales de difracción

Mediante difracción de rayos X puede realizarse una identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra, mediante la comparación de su diagrama de difracción con una base de datos internacionalmente reconocida [115]. También puede obtenerse información acerca del tamaño de grano y de los parámetros de red. Los sistemas informáticos de que se dispone nos permiten asimismo refinar la estructura cristalina de la muestra analizada.

Para una correcta medida, todo experimento de difracción de rayos X requiere de una fuente de rayos X, la muestra a investigar (en polvo, monocristal o pieza sólida) y un detector para recoger los rayos X difractados. Los equipos que se utilizan en los laboratorios de cristalografía para producir rayos X disponen de un generador de alta tensión (unos 50.000 voltios), que se suministra al tubo de rayos X, donde se produce la radiación. Esos 50 kV se suministran como diferencia de potencial entre un filamento incandescente (generalmente de wolframio) por el que se hace pasar una corriente, y un metal puro que normalmente es cobre o molibdeno. Se establece así una corriente entre ambos de unos 30 mA de electrones libres. Desde el filamento incandescente o cátodo saltan electrones hacia el blanco metálico o ánodo, cargado positivamente, provocando en los átomos de este último una reorganización electrónica en sus niveles de energía y emitiéndose la radiación de rayos X. Este es un proceso en el que se genera mucho calor, por lo que los tubos de rayos X deben

estar muy refrigerados [114]. La intensidad de los rayos X emitidos por el tubo de rayos X dependerá del voltaje del tubo y del material que lo forme.

Una vez que la radiación alcanza la muestra y es difractada, la señal resultante es recogida por el detector. Existen cuatro tipos de detectores, todos ellos basados en la capacidad de los rayos X para ionizar átomos, bien de un gas (proporcionales, Geiger) o de un sólido (de centelleo). El número de pulso creado por la corriente generada es contado, por lo que estos sistemas se conocen también como contadores. El detector empleado en las medidas de difracción de rayos X durante el transcurso de esta Tesis doctoral ha sido el contador de centelleo. En este tipo de detector la radiación se hace incidir sobre un material fluorescente. El flash de luz producida pasa a un fotomultiplicador donde arranca un número determinado de electrones, obteniéndose al final un pulso de corriente. El número de pulsaciones de corriente generados es contado y registrado [113].

La radiación que se utiliza en cristalografía suele ser monocromática, una radiación X que contiene exclusivamente (o casi) una única longitud de onda. Para ello se suelen utilizar los llamados **monocromadores**, que consisten de un sistema de cristales que, basándose en la ley de Bragg son capaces de "filtrar" una radiación policromática, gracias al propio proceso de interacción de los rayos X con los cristales, y "dejar pasar" sólo una de las longitudes de onda [114]. En muchas ocasiones es preciso también utilizar **filtros** o ventanas para evitar la aparición de las señales $K\beta$. Se hace pasar el haz a través de un material cuyo límite de absorción K esté situado entre los valores de $K\alpha$ y $K\beta$ para el material empleado en el tubo de difracción de rayos X, para que absorba la señal no deseada. Cuanto mayor sea el espesor del filtro mayor será también el debilitamiento de la señal $K\alpha$, por lo que ha de establecerse siempre un compromiso entre el afinamiento de la señal no deseada y la pérdida de la deseada [113].

Las medidas *in situ* de difracción de rayos X a elevadas temperaturas pueden ser llevadas a cabo mediante las cámaras de temperatura controlada instalada en el difractómetro, y permiten monitorizar en función de la temperatura el grado de avance de una reacción química, transformaciones de fase, reacciones de deshidratación, descomposición, reacciones en estado sólido, estudios de crecimiento de grano, así como la determinación de los coeficientes de expansión térmica. Para los análisis por difracción de rayos X se han utilizado cuatro equipos diferentes Bruker AXS D8 Series 2.

- Bruker D8 Serie 1: Equipo para alta temperatura, capaz de llegar por encima de 1400 °C en atmósfera de aire. También puede trabajar con diferentes atmósferas, con o sin humedad, y en vacío. Este difractómetro ha sido utilizado para evaluar los cambios estructurales de los recubrimientos al incrementar su temperatura y para aquellos experimentos llevados a cabo en atmósfera controlada. Este equipo, disponible en las instalaciones del Fraunhofer ICT se encuentra representado en la figura 39.

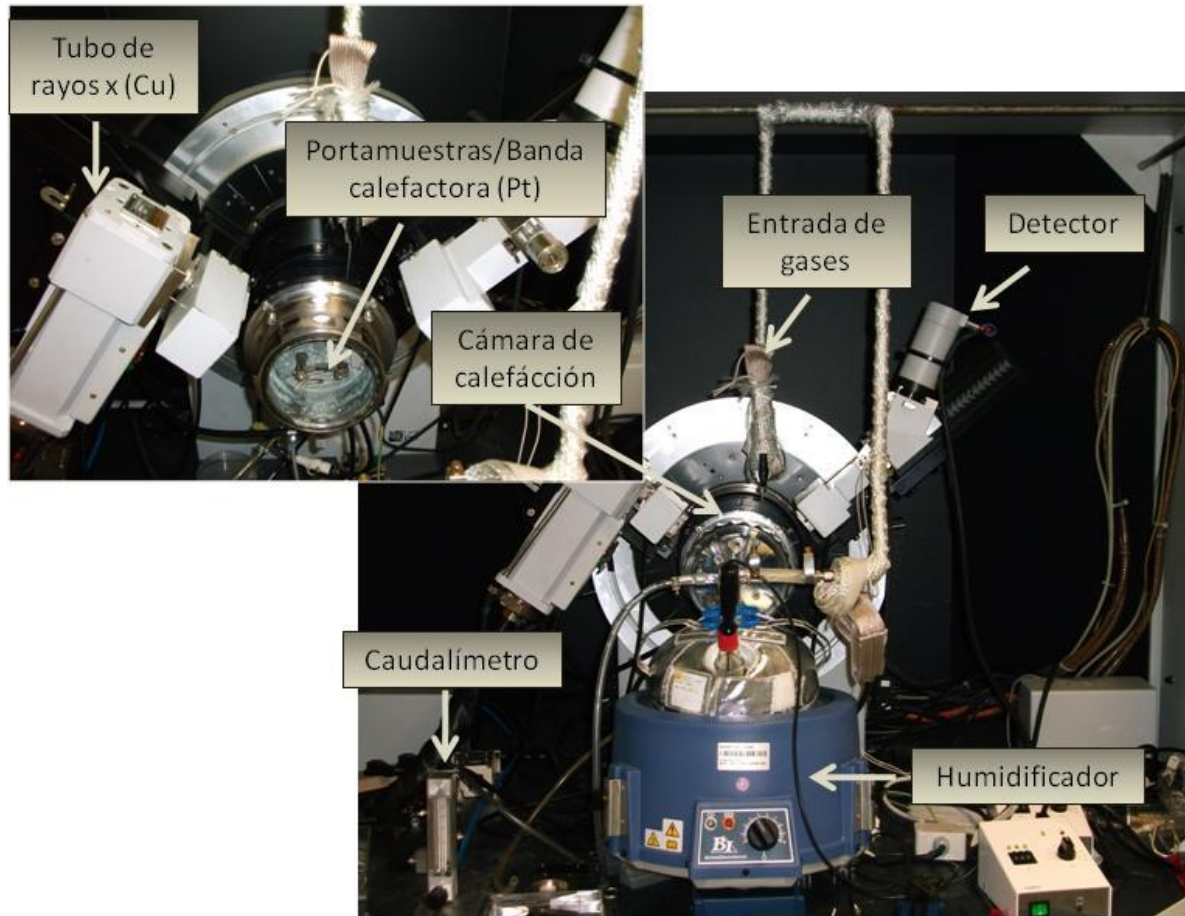


Figura 39: Dispositivo de medida de rayos X para medidas hasta 1400°C en distintas atmósferas, medios húmedos y vacío.

- Bruker D8 Serie 1: Equipo para alta temperatura, capaz de llegar por encima de 1400 °C en atmósfera de aire. Dispone de un elemento calefactor externo de platino que permite alcanzar una temperatura más homogénea. Este difractómetro ha sido utilizado para evaluar los cambios estructurales de los recubrimientos al incrementar su temperatura.
- Bruker D8 Serie 2: Equipo para realizar medidas a temperatura ambiente, con variador de posición de la probeta multiposición (8 posiciones posibles), utilizado para conocer las fases existentes en el recubrimiento. Lleva incorporado un escudo antifuorescencia, que permite obtener patrones de alta resolución con menos ruido de fondo. Este dispositivo se muestra en la figura 40.

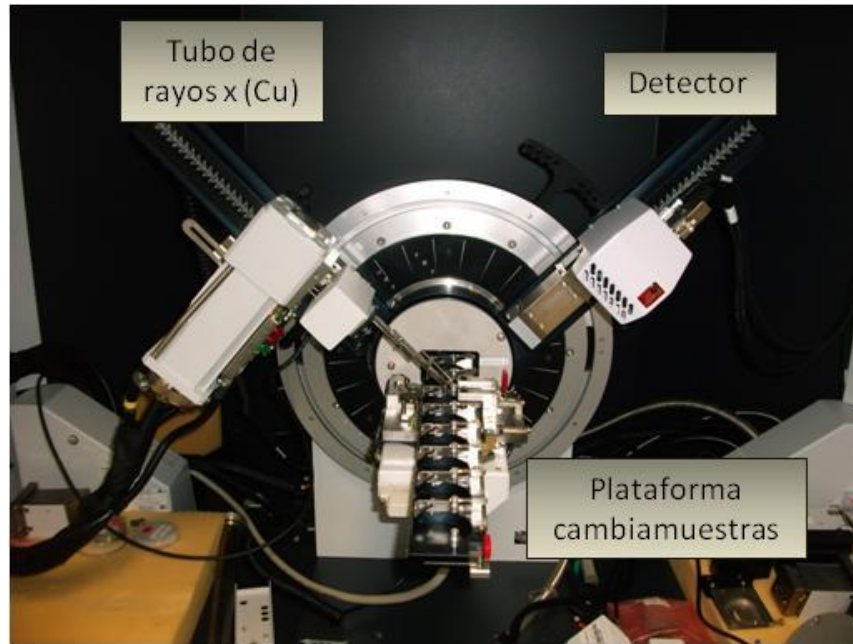


Figura 40: Dispositivo de medida de rayos X con cambiamuestras multiposición.

- Bruker D8 Serie 2: Equipo para alta temperatura, capaz de llegar por encima de 1100 °C en atmósfera de aire, para análisis de texturas y tensiones, dotado de un goniómetro con el círculo de Euler abierto y movimiento independiente en cuatro círculos, así como de un detector de área bidimensional, mostrados en la figura 41. Es posible realizar en este equipo medidas de difracción de rayos X en zonas de difusión gracias al dispositivo de micro foco instalado en uno de los aparatos de medida, siendo así posible concretar la composición en esta zona.

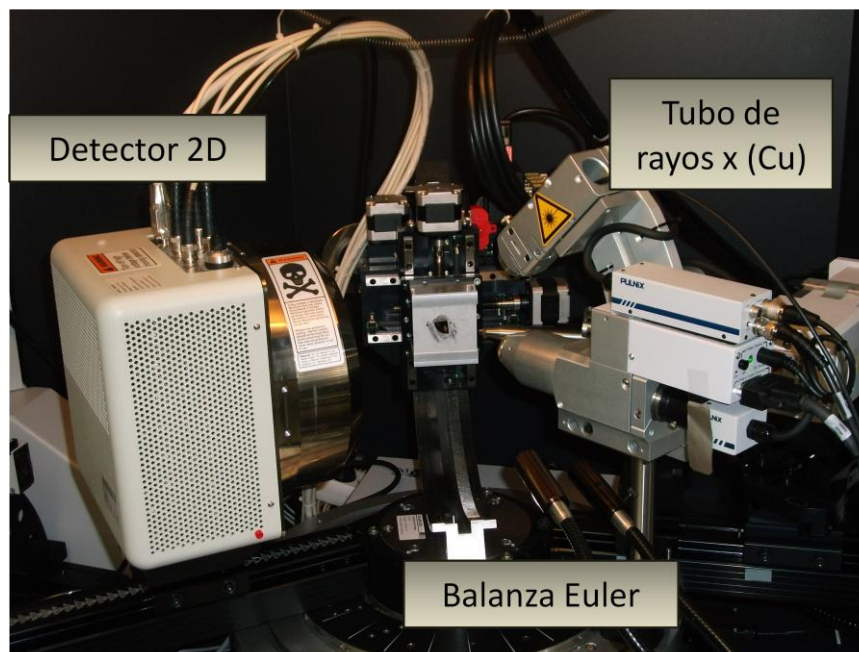


Figura 41: Dispositivo de medida de rayos X, con detector de área bidimensional, cámara de alta temperatura y balanza euleriana.

Las medidas han sido llevadas a cabo para valores entre 20 y 80° de 2θ , excepto en el caso del estudio de especies con contenido en boro, en cuyo caso ha sido ampliado al rango $5-80^\circ$ para permitir la identificación de sus fases oxidadas, que aparecen por lo general a valores inferiores.

4.4.2.4. *Límite de detección*

El límite de detección mediante esta técnica no es un parámetro fijo, sino que depende de un gran número de variables. Materiales con elevado coeficiente de absorción dan lugar a señales pobres y difíciles de identificar. La calidad de la muestra analizada es un factor importante también. En caso de muestras en forma de polvo, el tamaño de las partículas influye fuertemente el proceso, granos más pequeños dan lugar a picos más estrechos y agudos, ya que al aumentar el número de granos se incrementa la posibilidad de encontrar planos orientados en la dirección adecuada.

Por esta misma razón, en el caso de muestras en forma de pieza sólida es importante la textura y la orientación de la superficie a medir. Muestras cristalinas con fuerte textura serán difíciles de evaluar. En general puede afirmarse que, en el caso de disponer de muestras con la preparación y molido adecuados y una orientación favorable, la experiencia obtenida tras largo trabajo en este campo indica que no es conveniente su empleo para detectar especies presentes por debajo del 4-5%. En este caso por lo general no es posible su detección.

Durante los análisis in situ, la detección de impurezas sin reaccionar o subproductos de reacción está también condicionada a que las impurezas sean cristalinas y que cumplan los distintos requisitos explicados anteriormente.

4.4.2.5. *Identificación de fases*

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté presente en estado puro o como constituyente de una mezcla. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se utiliza PDF (*Powder Diffraction File*), base de datos que incluye además información bibliográfica, cristalográfica, etc. [115].

La identificación de fases cristalinas sobre los patrones obtenidos por difracción de rayos X de materiales policristalinos ha sido llevado mediante el programa de evaluación de datos EVA DIFFRAC PLUS.

El refinamiento de las medidas para hacer posible el estudio de la cinética de las reacciones ha sido llevado a cabo mediante el empleo del programa TOPAS 4, que aplica el método Rietveld. Conociendo la estructura cristalina de las fases componentes puede calcularse el diagrama ideal para el compuesto, y refinar así el obtenido. Este programa es también empleado a la hora de hacer el análisis cuantitativo de la muestra, pero en esta experimentación no ha sido utilizado para este fin.

4.4.3. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio es un instrumento básico en ciencias, gracias a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y su gran profundidad de campo. Presenta ciertas ventajas respecto a otros microscopios, como por ejemplo que para el estudio de estructuras en tres dimensiones, el microscopio óptico requiere ir variando el enfoque, y el microscopio electrónico de transmisión requiere un proceso más complicado mediante electrones en serie.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite obtener representaciones tridimensionales de un objeto recogidas en una imagen bidimensional, con un amplio rango de posibles magnificaciones. Pero este equipo no puede sustituir al microscopio óptico y al de transmisión sino complementarlos, debido a diversas razones: la obtención de imágenes en color es posible únicamente mediante el uso de microscopio óptico, y la mayor resolución posible es lograda tan sólo por el microscopio electrónico de transmisión (hasta 0,1 nm) [116].

La utilización del MEB no está limitada a la obtención de imágenes de un material, sino que adicionalmente es posible emplear las interacciones varias que los electrones pueden tener con la materia para realizar diferentes tipos de análisis, como análisis topográficos y análisis de composición a nivel elemental [116]. Por lo general, estos equipos cuentan también con una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X, la cual permite además hacer una caracterización tanto cualitativa como semicuantitativa de los elementos químicos que componen la muestra.

El concepto básico de esta técnica consiste en un filamento que genera un haz de electrones, el cual es acelerado y enfocado mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra. La interacción entre los electrones y la muestra genera una serie de señales, que son recogidas y amplificadas y que permiten obtener información acerca de la morfología de la muestra [116]. El análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido es empleado para observar el estado superficial de las muestras, la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico y la formación de zonas de difusión entre recubrimiento y sustrato metálico.

Un esquema básico para la comprensión del funcionamiento se muestra en la figura 42.

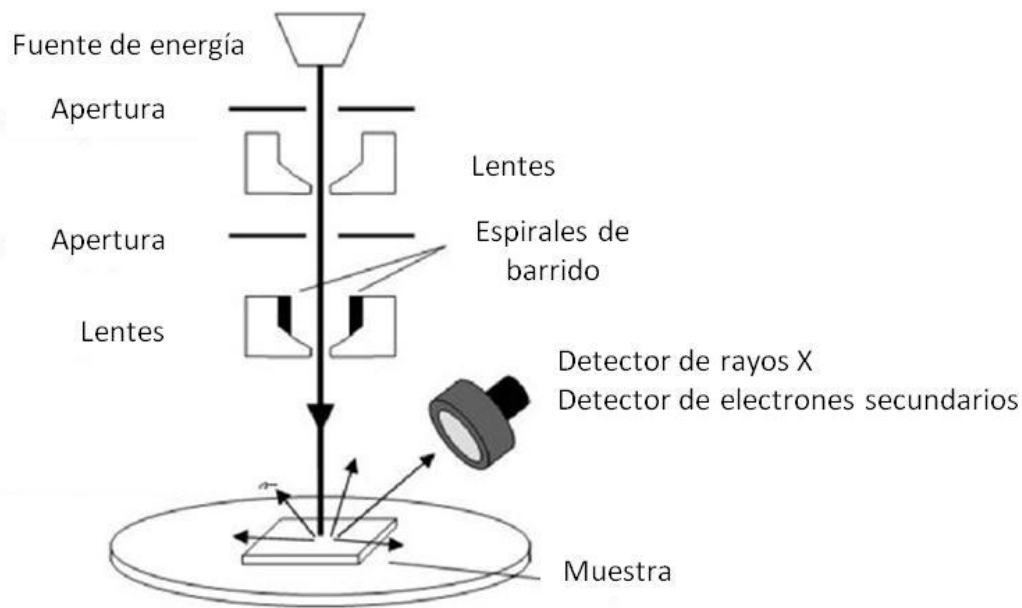


Figura 42: Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

A la hora de producir un haz de electrones, existen varias técnicas. Las más empleadas son las siguientes [116]:

- Emisión térmica. A partir del calentamiento de un filamento de wolframio (material empleado por las altas temperaturas que permite alcanzar) se obtienen los electrones, los cuales son enfocados hacia la muestra. El tiempo de vida de un filamento de wolframio es limitada, ya que debido a su oxidación superficial y a su volatilización se pierde material. El filamento se va haciendo cada vez más fino hasta que se rompe, tras aproximadamente 100 horas de trabajo.
- Emisión de campo (FE-"field emission"). Es una alternativa frente a la emisión térmica basada en el efecto túnel de la mecánica cuántica. Los campos son producidos por finas boquillas de radio de curvatura específico. Debido a la especial forma de los electrodos, los electrones son emitidos ya enfocados y acelerados. En esta técnica, el aspecto más importante es la extrema limpieza del cátodo, que ha de mantenerse para que el funcionamiento sea estable. Para ello es necesario un equipo de ultra-alto vacío (10^{-18} Pa o menos), que evita la contaminación de las superficies, así como tener cuidado en la energía aplicada a según qué muestras, ya que la ionización superficial (por ejemplo iones arrebatados a una superficie metálica por un haz de electrones) puede dañar la boquilla. Si el trabajo se lleva a cabo de forma rigurosa con este aspecto, el tiempo de vida de las boquillas para este método es prácticamente ilimitado. Además existe la posibilidad de disponer equipos con zonas que trabajen a diferentes presiones, para evitar que las muestras hayan de estar sometidas a ultra alto vacío.

Se dispone de dos microscopios electrónicos de barrido, de la marca Zeiss.

- Zeiss Supra 55 VP, de tipo TFE y detector de Si-Li. La resolución es de 1.7 nm a 1 kV, 2 nm a 30 kV (VP). Lleva incorporado un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la marca EDAX.
- Zeiss Evo 60 con cátodo de wolframio. Lleva incorporado un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la marca EDAX.

Para la preparación de las muestras hay que llevar a cabo una preparación previa, un recubrimiento mediante "sputtering" con oro o paladio para proporcionar un medio conductor a los electrones y suficiente contraste en las micrografías. La energía del haz de electrones es de 15 kV.

La resolución y por tanto la magnificación que el aparato puede alcanzar dependen tanto del instrumento, como del objeto a investigar.

Análisis superficial de las muestras: EDX

Un análisis composicional de la superficie del material es posible únicamente cuando hay interacción entre los electrones y la materia, para lo cual se utiliza la técnica de emisión de rayos X [117]. Es el único método que puede aplicarse de forma conjunta con la microscopía electrónica de barrido cuando se emplea mediante la técnica de análisis por energías dispersivas (EDX) mediante la cual, un detector en estado sólido de Si(Li) convierte la radiación X que la muestra desprende al ser incidida por el haz de electrones, en pulsos eléctricos (de altura es proporcional a su energía) Estos pulsos son amplificados y alimentados a un analizador, el cual tras un cierto tiempo contando los pulsos recibidos, proporciona el espectro de energía de rayos X para todos los elementos presentes en la zona incidida por el haz de electrones. [116].

El detector consta de varias zonas: (1) Una apertura ("collimator") a través de la cual han de pasar los rayos X emitidos por la muestra, para asegurar que se miden tan sólo los rayos X emitidos por la zona incidida; (2) Una trampa para electrones, formada por imanes permanentes que desvían los electrones que pudieran penetrar por la apertura y distorsionar las medidas; (3) Una ventana, generalmente un material polimérico que ha de mantener el vacío dentro del detector pero ha de ser transparente a la radiación X (4) Cristal: material semiconductor en estado sólido, generalmente Si(Li), que convierte mediante procesos de ionización la radiación X en carga eléctrica; (5) Transistor de campo: para la amplificación de la señal, mide la carga liberada por el cristal y la convierte en una señal de voltaje; (6) Cámara criogénica: La señal generada por el detector es pequeña, y sólo puede separarse del ruido eléctrico si éste se reduce por refrigeración. Los detectores suelen trabajar a la temperatura del nitrógeno líquido, por lo que se dispone de un tanque de nitrógeno líquido. Este sistema se muestra esquemáticamente en la figura 43 [117].

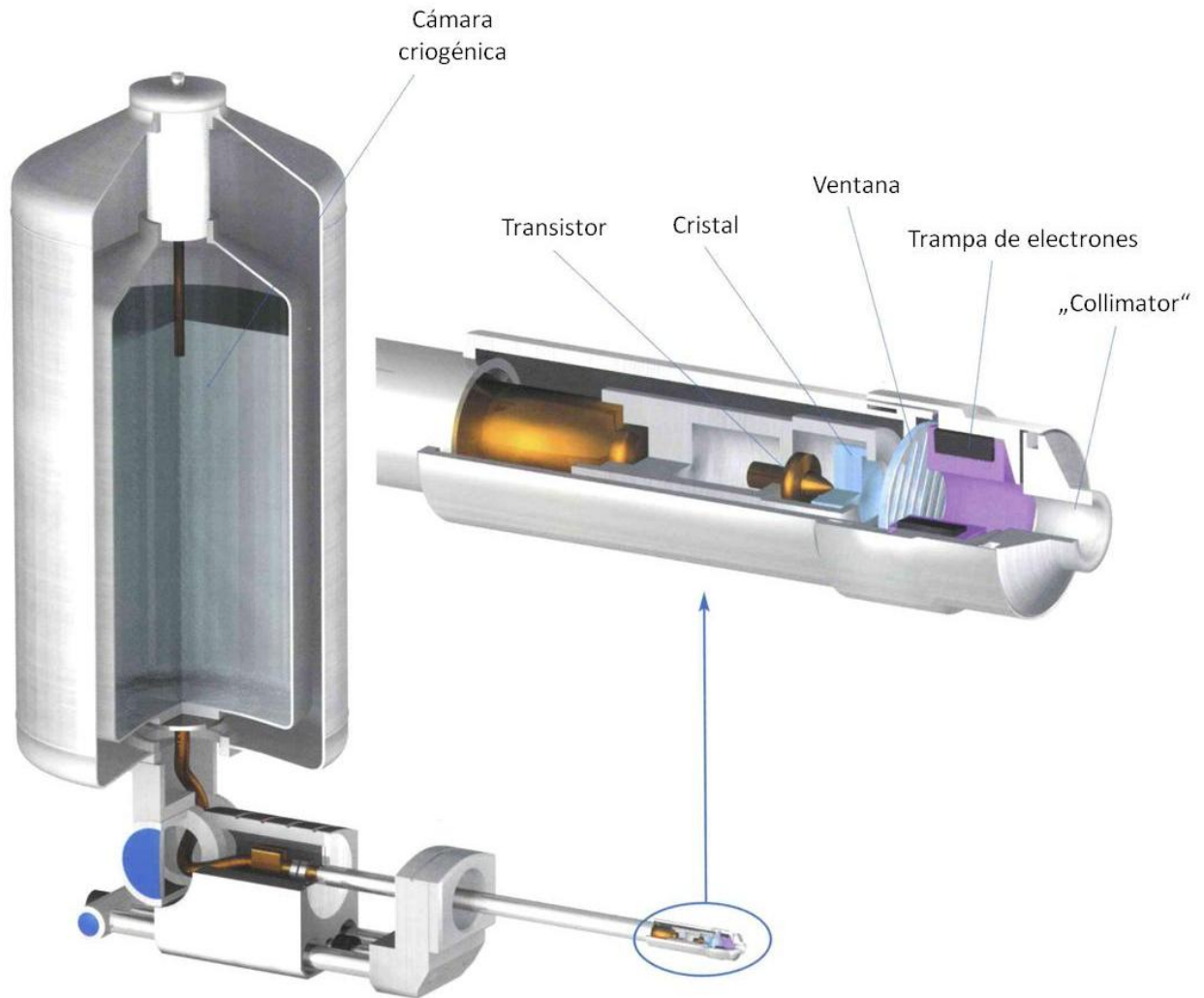


Figura 43: Corte esquemático de un sistema EDX típico (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis Hardware (2004) Oxford Instruments).

Esta técnica presenta como ventajas la elevada eficiencia de la detección, que permite la detección simultánea de todos los elementos del material. Además, al poder trabajar en combinación con la MEB, permite la realización de análisis lineales y mapas de composición. Los límites de detección de esta técnica se resumen a continuación [116]:

- Elementos ligeros de número atómico (Z) por debajo de 9, tras recibir radiación presentan fenómenos de relajación, que dan lugar a la emisión de radiación Auger en lugar de radiación X. Para un voltaje común (30 keV) es posible detectar elementos con $Z=11-40$ (Na-Mo).
- El límite de detección de un elemento con $Z \geq 9$ que se encuentre homogéneamente disperso en el material, es 0,1%. Por ello, para la caracterización de ciertos materiales como aleaciones que poseen elementos en porcentajes aún menores, han de utilizarse otras técnicas de análisis.
- Ha de tenerse en cuenta que se trata de una técnica de análisis semicuantitativo. Los porcentajes (atómicos o en peso) obtenidos para cada elemento no han de tomarse como valores exactos, ya que factores como el ruido de fondo de la señal, el

coeficiente de absorción de la radiación que cada material presente y la profundidad de penetración del haz de electrones, pueden provocar ciertas variaciones con respecto al valor exacto.

Los microscopios disponibles están equipados con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDAX).

4.4.4. Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica ha sido posible estudiar de forma preliminar las muestras obtenidas. El equipo disponible es un microscopio metalográfico Leica DM IRM, con una resolución de 0,5 μm . Permite trabajar con las técnicas de observación en campo oscuro, campo claro, contraste interferencial y luz polarizada. La cámara y el software IM50 de Leica permiten importar la imagen al ordenador, para un posible tratamiento de imágenes, medición de espesores, tamaños de grano, etc.

4.4.5. Lupa binocular

Para documentar el estado de las probetas después de haber realizado un tratamiento, se ha utilizado una lupa binocular Leica MZ6 unida a una cámara Leica DFC295 mostrada en la figura 44.

El estéreo microscopio permite la captura de imágenes entre x0,8 y x4,0 aumentos, y la cámara y el software IM50 de Leica permiten importar la imagen al ordenador para un posible tratamiento de imágenes, medición de espesores, tamaños de grano, etc.



Figura 44: Lupa binocular Leica MZ6

4.4.6. Medida del efecto de barrera térmica: Epiradiador

Para un mayor conocimiento del comportamiento de los recubrimientos obtenidos y para hacer posible su comparación con las barreras térmicas convencionales, el efecto de barrera térmica de las muestras ha sido evaluado. Para este propósito, se ha empleado como aparato de medida el epiradiador. Se trata de un método de medida en el cual la muestra descansa sobre una repisa y es sometida a calentamiento mediante un elemento calefactor o radiador. Mediante la medida de la temperatura aplicada y la temperatura transmitida, es posible determinar el grado de efecto de barrera térmica del recubrimiento.

Un dispositivo de este tipo ha sido desarrollado en el ámbito del proyecto PARTICOAT, y se encuentra representado en la figura 45. Una lámpara halógena o un radiador actúa como elemento calefactor cuya temperatura es posible manipular mediante el control de la potencia aplicada, al estar conectada a un transformador y a un voltímetro, y al mismo tiempo estar en contacto con un termopar que recoge la temperatura emitida. La lámpara está contenida entre dos placas cerámicas aislantes. Sobre la placa superior se sitúa la muestra, en este caso la cara recubierta, entrando en contacto directo con el calor proporcionado por la fuente mediante una pequeña perforación en la cerámica. La temperatura aplicada y transmitida es medida mediante el empleo de termopares en contacto con ambas superficies, y monitorizada. Para poder llevar a cabo este proceso y hacerlo fiable y reproducible, la posición de los termopares con respecto a la fuente de calor, a la muestra y entre ellos, ha de ser constante y conocida.

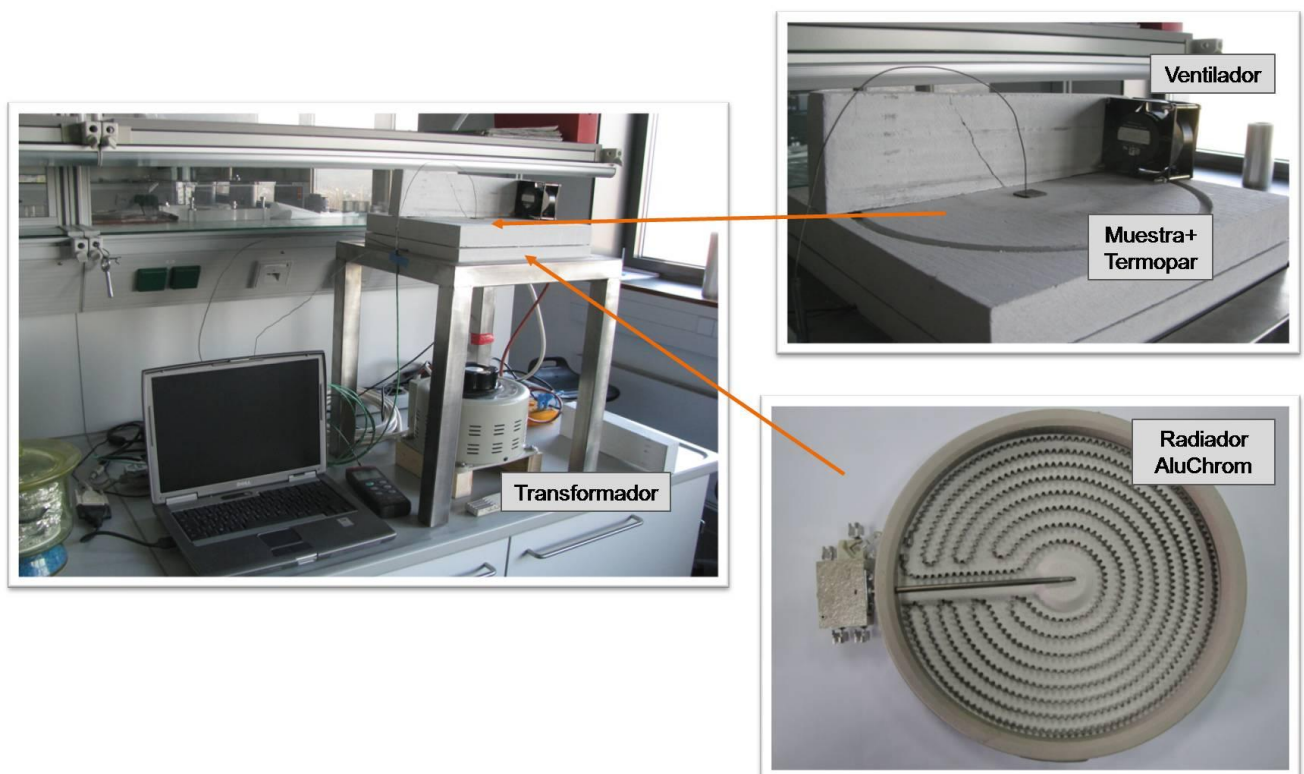


Figura 45: Dispositivo experimental desarrollado en el Fraunhofer ICT para los test por epiradiador

Un correcto aislamiento del sistema es importante para poder medir sólo el calor transmitido a través de la muestra. Además, el sistema está equipado con un ventilador para la simulación de las condiciones de refrigeración por aire en turbinas.

4.4.7. Durómetro

El durómetro permite realizar medidas de dureza mediante ensayos de penetración. La correlación existente entre la dureza y la resistencia mecánica, permite emplearlo como un método de ensayo más económico y rápido que el ensayo de tracción. Un durómetro es un aparato de medida que permite evaluar la dureza de los materiales, existiendo varios procedimientos para ello. Los más utilizados son los de Rockwell, Brinell, Vickers y Microvickers. Se aplica una fuerza normalizada sobre un elemento penetrador, también normalizado, que produce una huella sobre el material. En función del grado de profundidad o tamaño de la huella, obtendremos la dureza. Dentro de cada uno de estos procedimientos, hay diversas combinaciones de cargas y penetradores, que se utilizarán dependiendo de la muestra a ensayar [118].

Las medidas de dureza se han llevado a cabo mediante la utilización de un durómetro de la firma Brück Deutschland modelo MHA6, mostrado en la figura 46. Emplea como penetrador un diamante con forma de pirámide cuadrangular, para medidas de dureza Vickers. La carga aplicada permitida oscila entre 1-1000 g, y dispone de un sistema óptico que permite aumentar 10x y 40x.

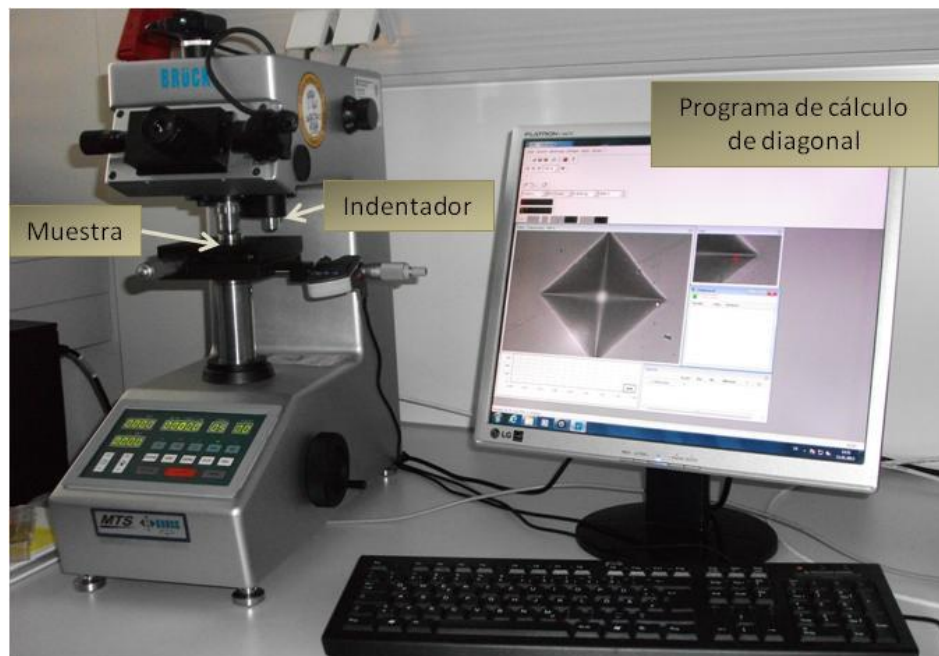


Figura 46: Equipo Brück de medida de dureza Vickers.

4.4.8. Microscopía confocal

El microscopio confocal es un microscopio que emplea una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un colimador de

orificio delimitante para eliminar la luz desenfocada o destellos de la lente en especímenes que son más gruesos que el plano focal. Este colimador consiste en una apertura colocada delante del fotomultiplicador que evita la entrada de fluorescencia de las regiones de la muestra que no están enfocadas. Así, la luz que proviene de regiones localizadas por encima o por debajo del plano focal no es detectada por el fotomultiplicador.

La rugosidad se ha medido sobre las superficies de las muestras, empleando un microscopio confocal Leica, modelo TCS SP2.

5. Resultados

5.1. Caracterización de las partículas de aluminio

Antes de iniciar la experimentación, las partículas utilizadas han sido sometidas a estudio. Su morfología y distribución ha sido observada mediante microscopía electrónica de barrido, y su composición a través de técnicas como la difracción de rayos X, o por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

Las partículas de aluminio han sido suministradas por la empresa Sibthermochim Rusia. Tras su recepción se encuentra tan sólo documentada la dispersión de tamaños de las partículas. En la figura 47 se muestra la información proporcionada por el suministrados para cada polvo de aluminio recibido, en el que se indica la distribución de tamaños.

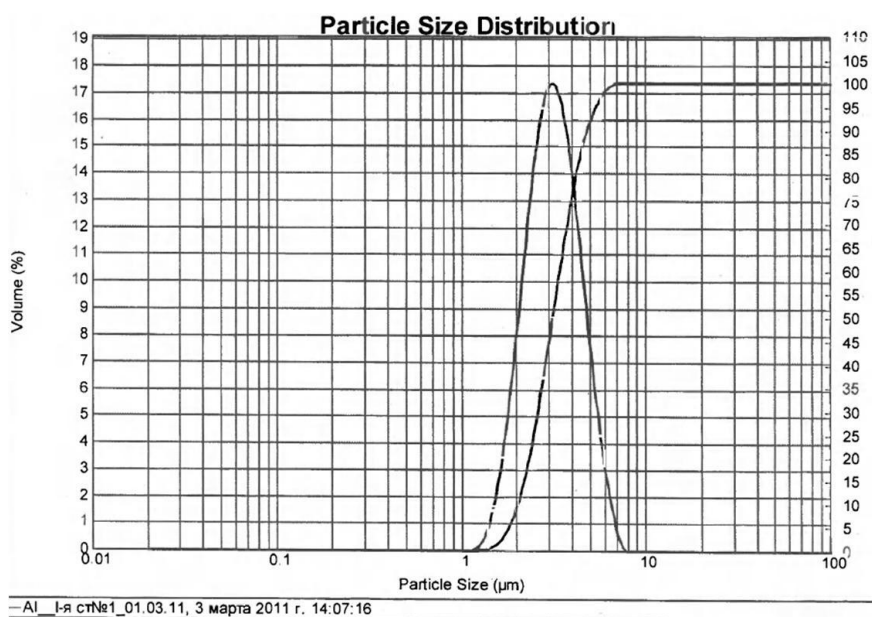


Figura 47: Ejemplo de documentación obtenida para cada polvo de aluminio, donde muestran el tamaño de luz de malla empleado y documentan los distintos valores de distribución de partícula. No se muestra el documento completo.

Antes del comienzo de cada experimento se ha llevado a cabo su caracterización. Un primer análisis microscópico permite establecer que el polvo de aluminio recibido está formado por partículas esféricas con diversos rangos de tamaño (capítulo 1.7), como puede observarse en la figura 48. Esta morfología es similar para los polvos de aluminio de diferentes tamaños suministrados. Tras la confirmación visual del rango de partículas que en cada caso corresponda al polvo de aluminio, éste ha sido sometido a un estudio composicional mediante difracción de rayos X, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, para así determinar su estado inicial y su comportamiento frente a la oxidación a elevada temperatura.

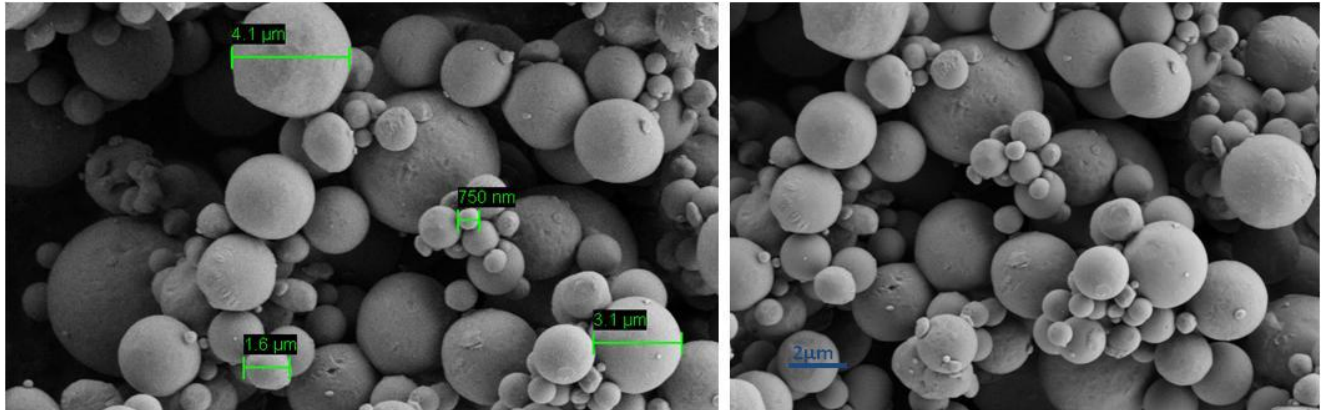


Figura 48: Micrografía obtenida mediante MEB de las partículas de aluminio en su estado previo a la experimentación, en este caso de las partículas de aluminio con diámetros entre 1-20 μm . En la primera de ellas puede leerse la medida del tamaño tal y como se obtiene del dispositivo.

El análisis por difracción de rayos X comprueba que las partículas consisten en aluminio. En la figura 49 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido tras analizar una muestra de polvo de aluminio con tamaño 3-5 μm . En él se detecta que las partículas están compuestas por aluminio, siendo también detectado el platino procedente del portamuestras. Este resultado corresponde con el encontrado en el resto de las muestras de los diferentes polvos de aluminio suministrado al ser analizados tras su recepción. En algunas muestras se detecta también óxido de aluminio que recubre la superficie de las esferas, aunque su pequeño espesor no siempre permite observarlo.

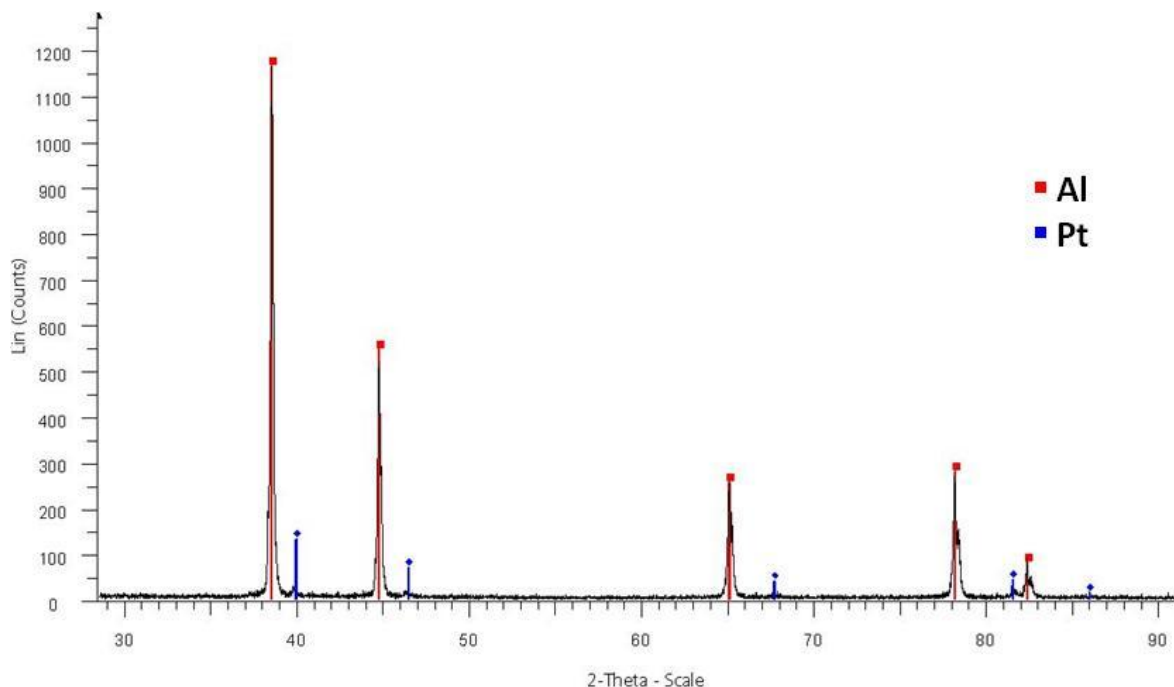


Figura 49: Patrón de difracción de rayos x obtenido de una muestra de polvo de aluminio con rango de tamaño comprendido entre 3-5 μm .

5.1.1. Comportamiento a alta temperatura de las partículas de aluminio

Los polvos de aluminio suministrados han sido sometidos además a una caracterización mediante difracción de rayos X in situ a alta temperatura. Los óxidos de aluminio han sido identificados mediante el empleo del programa de análisis EVA Diffracplus. Los resultados se ilustran como una serie de patrones representados en una gráfica de contorno, mediante una vista aérea de los diferentes patrones de difracción obtenidos tras determinados intervalos de temperatura. De este modo se obtiene una imagen más global de la evolución de los diferentes compuestos. A continuación, para la evaluación de la formación de las diferentes fases de la alúmina, las intensidades de los picos de difracción han sido determinados como una función de la temperatura mediante un método de sumado gracias al empleo del programa Topas 4 [119]. Este procedimiento calcula las intensidades de los picos sumando las cuentas de cada paso medido. El ruido de fondo es suprimido automáticamente por el programa para evitar que influya en el valor obtenido. Las curvas resultantes son una representación por tanto del número de cuentas por segundo en función de la temperatura, y muestran la formación de cada compuesto teniendo en cuenta la parte del haz de rayos X que queda absorbida por la muestra.

Como se ha explicado en el punto 4.2.4, se han ensayado partículas con un rango de tamaño pequeño, como es el caso de los polvos de partículas de aluminio con tamaños entre 0,3-0,7 μm , de tamaños intermedios entre 2-3 μm o 3-5 μm , y también partículas con rangos de tamaño mayores, como es el caso del polvo de partículas de aluminio entre 30-50 μm o entre 10-25 μm . Por último, se han utilizado partículas incluyendo ambos rangos de tamaño, desde las partículas menores hasta las de mayor tamaño, entre 1-20 μm . Todos ellos han sido sometidos a caracterización previa a su utilización. Los resultados mostrados se engloban en tres grandes grupos en función del comportamiento observado durante su caracterización, el cuál es diferente en el caso de emplear partículas de tamaño por debajo de 5 μm , partículas con tamaño igual o mayor de 5 μm (de 10-25 μm y 30-50 μm), y por último las que engloban a ambas, aquellas en el rango entre 1-20 μm .

Partículas de tamaño <5 μm : Tras el estudio de la evolución de las partículas de tamaño menor a 5 μm al someterse a elevada temperatura, han sido obtenidos resultados equiparables en general a los que se muestran a continuación para el caso de los polvos de aluminio de tamaño comprendido entre 0,3-0,7 μm , aunque se ha elegido este ejemplo por ser más visible. Los resultados de la difracción de rayos X llevada a cabo entre 50-1100 $^{\circ}\text{C}$ se representan en la figura 50. Los diagramas se han obtenido a intervalos de 50 $^{\circ}\text{C}$. Los picos de difracción correspondientes a las fases θ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son claramente visibles, aunque al tratarse de fases mayoritariamente amorfas la señal es difusa, los picos son menos agudos y de menor intensidad. La fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se detecta a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$, seguida por la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 600 $^{\circ}\text{C}$. Ambas fases coexisten hasta que la temperatura alcanza 900 $^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual ambas se transforman en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

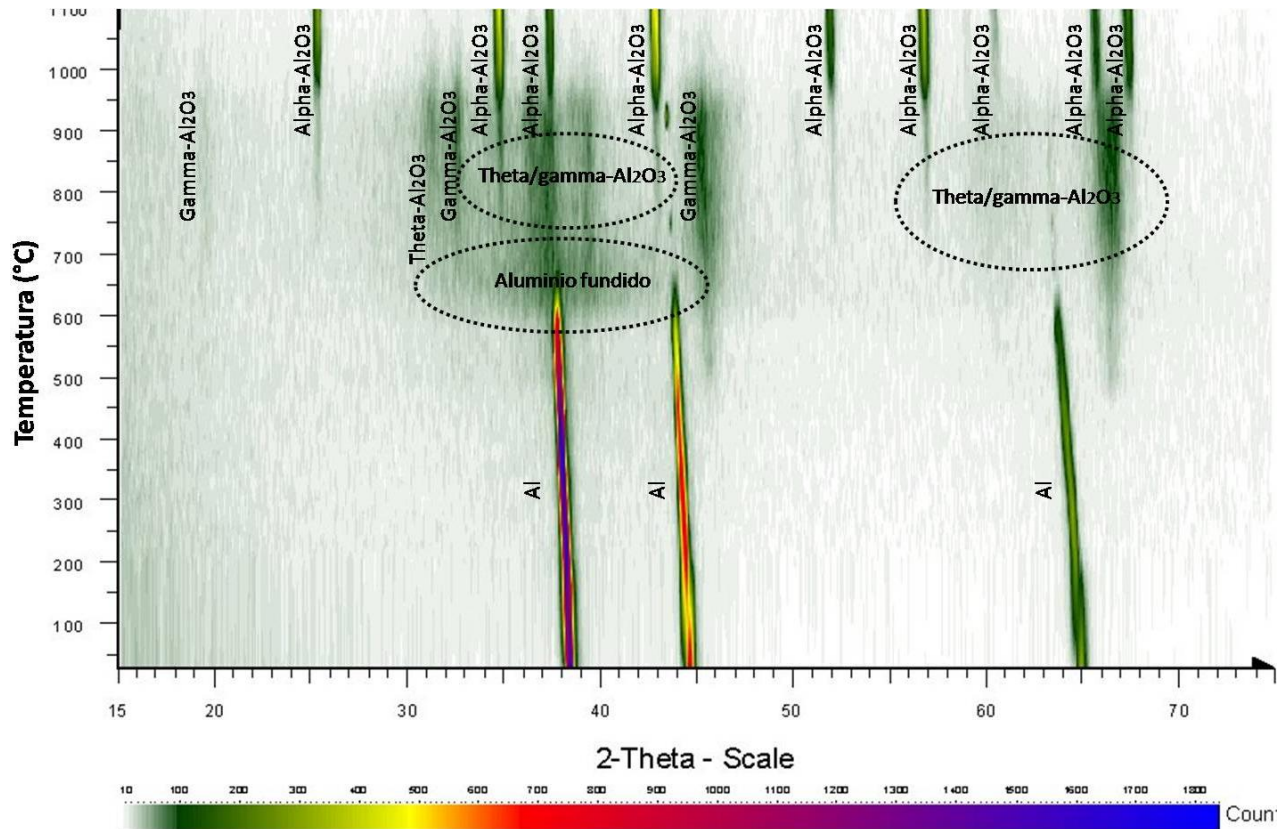


Figura 50: Serie de patrones de difracción de rayos X en vista aérea, obtenidos entre 50 °C y 1100 °C para las partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 0,3-0,7 μm.

La figura 51 muestra las curvas de intensidad en función de la temperatura. En este diagrama se aprecia cómo la fase θ -Al₂O₃ es detectable durante el rango de temperatura entre 650-1050 °C, y la fase γ -Al₂O₃ en el rango 500-1100 °C. Ésta última presenta una aceleración en su crecimiento a 550 °C. La señal del aluminio fundido aparece por encima de 600 °C para desaparecer completamente antes del final del proceso, a 950 °C.

La fase α -Al₂O₃ puede detectarse a partir de 800 °C y hasta el final del experimento. La única diferencia que se ha encontrado entre las diferentes partículas pertenecientes a este grupo (< 5 μm) es que la intensidad de la fase θ -Al₂O₃ va disminuyendo a medida que aumenta el tamaño de partícula, pero es identificable para todas ellas.

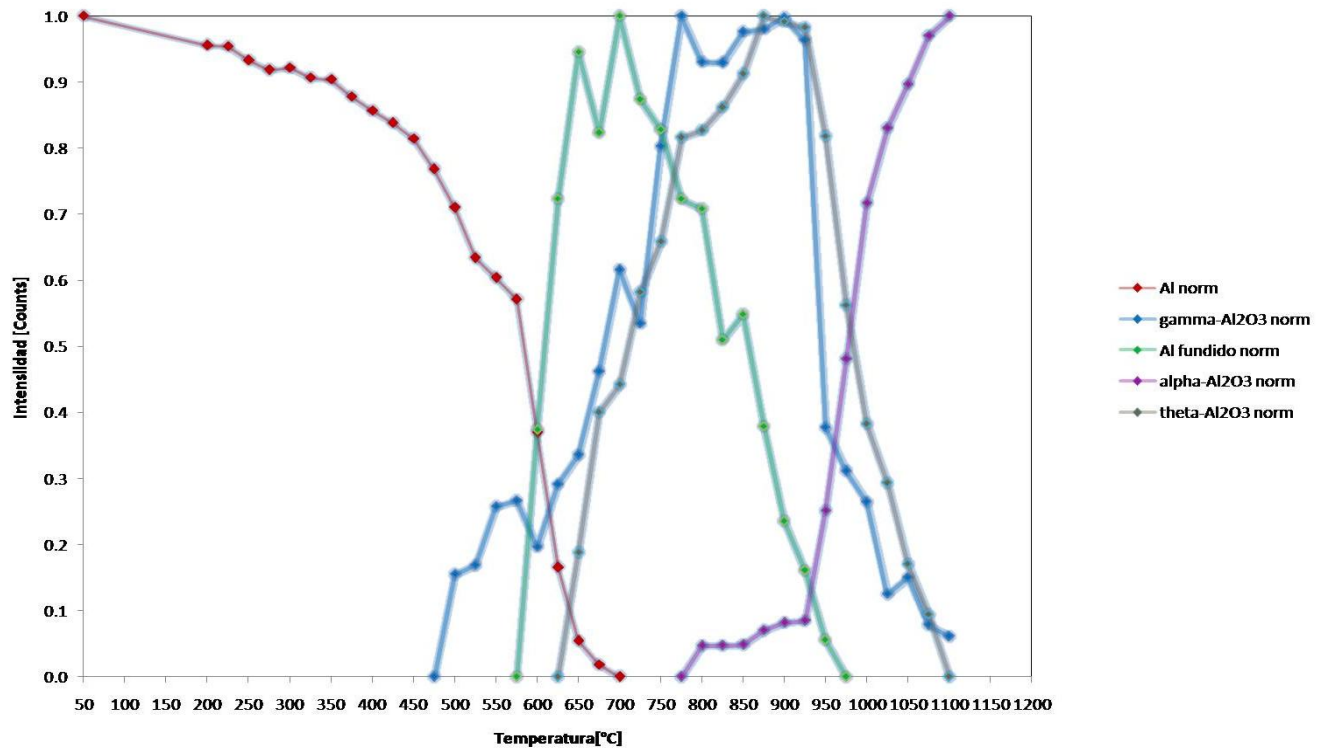


Figura 51: Curvas de intensidad del aluminio y sus óxidos durante calentamiento, para una muestra de polvo de aluminio de tamaño comprendido entre 0,3-0,7 μm .

Partículas con tamaño $>5\mu\text{m}$: Los resultados obtenidos al evaluar la medida con estas partículas de mayor tamaño son equiparables en todo el conjunto. El ejemplo expuesto es el polvo de aluminio con rango de tamaños comprendido entre 30-50 μm . El análisis por DRX a alta temperatura se ha llevado a cabo entre 50 °C y 1300 °C, siendo cada patrón de difracción medido en intervalos de 50 °C, y en este caso no permite identificar la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que la señal obtenida es demasiado difusa en la región del diagrama que le correspondería (figura 52).

Las curvas de intensidad frente a temperatura se muestran en la figura 53. Tampoco es posible por este método detectar la presencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, tan sólo las fases γ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se detecta durante el intervalo 550-1000 °C, la señal del aluminio fundido se detecta a partir de 650 °C, y la señal de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede detectarse a partir de 850 °C. Tanto la fase α como la señal del aluminio fundido son apreciables hasta el final del proceso.

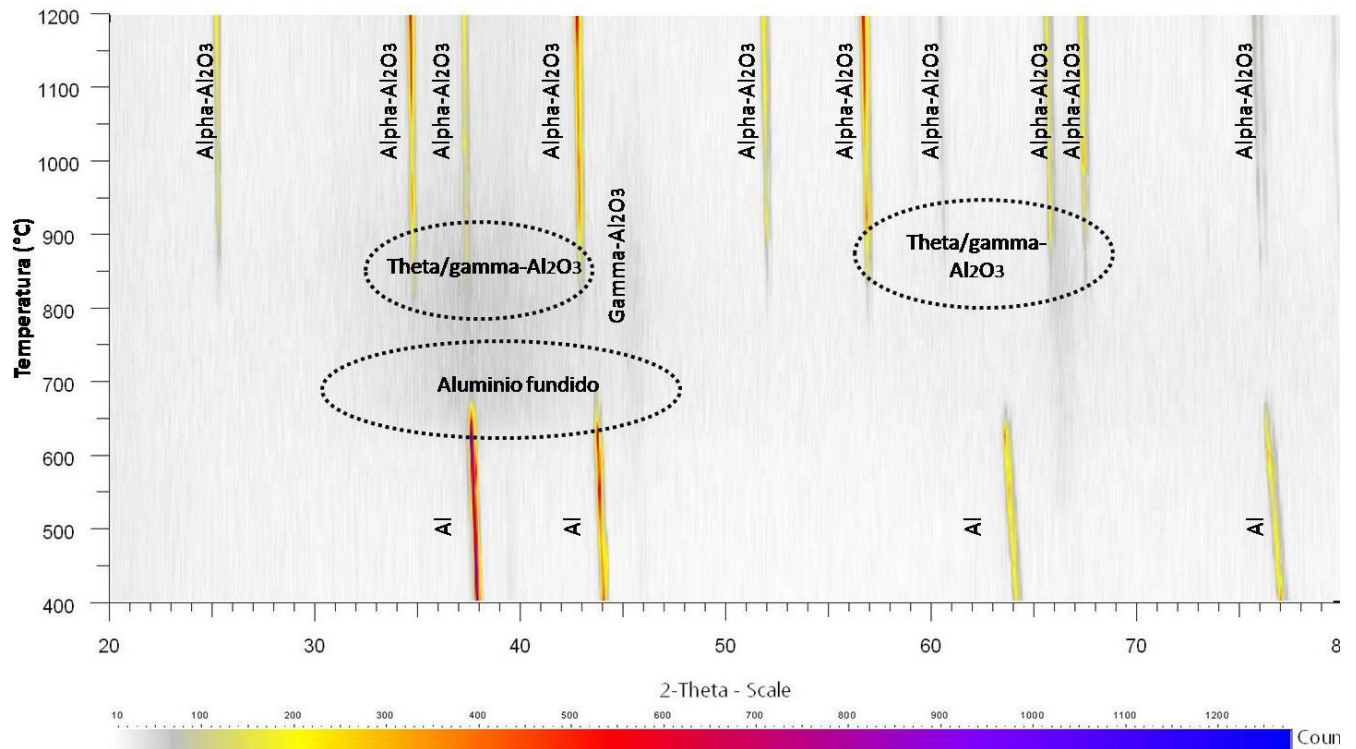


Figura 52: Serie de patrones de difracción de rayos X en vista aérea, obtenidos entre 50 °C y 1300 °C para las partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 30-50 μm .

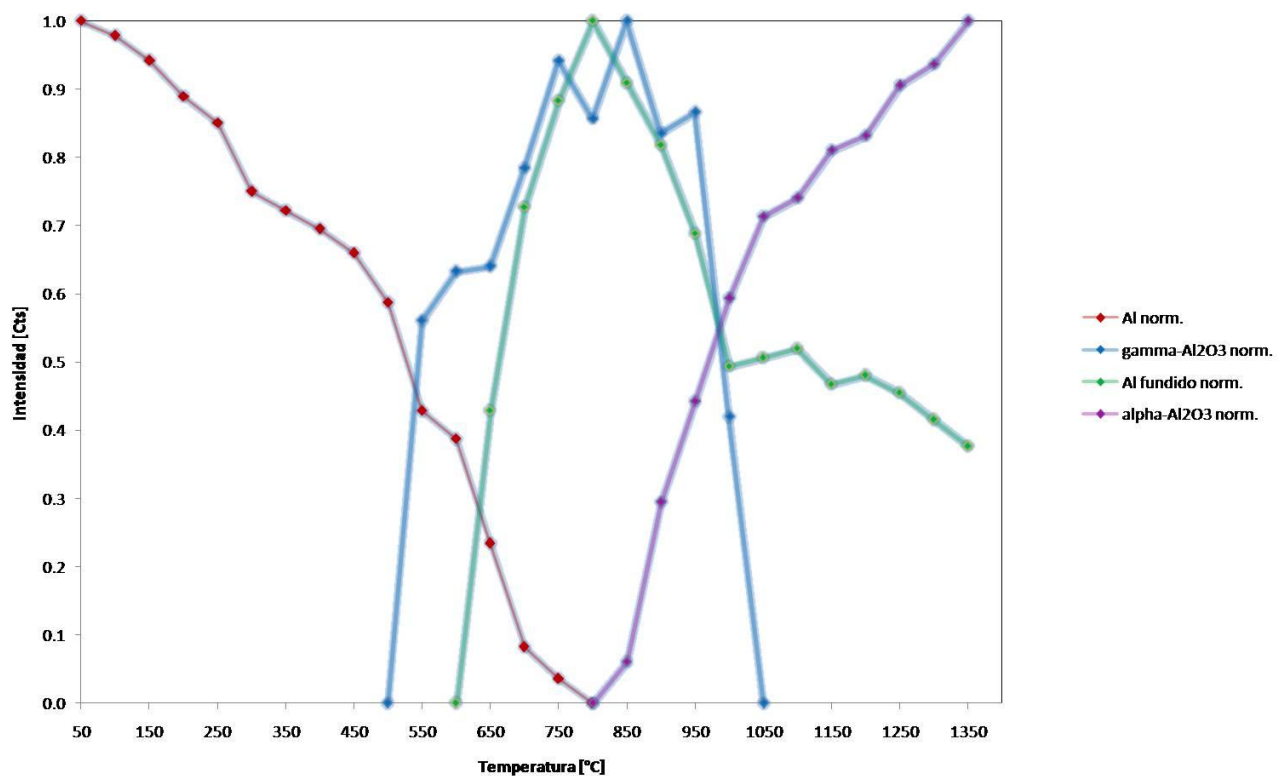


Figura 53: Curvas de intensidad del aluminio y sus óxidos durante calentamiento, para una muestra de polvo de aluminio de tamaño comprendido entre 30-50 μm .

Partículas con tamaño 1-20 μm : Por último ha sido analizada la combinación de partículas con tamaño comprendido entre 1-20 μm (58% <5 μm ; 38% 5-10 μm y 4% 10-20 μm). El

análisis por DRX a cabo a temperaturas entre 50-1300 °C, en intervalos de 50°C, se muestra en la figura 54. En este caso, en la región correspondiente a las fases θ y γ - Al_2O_3 es visible tan sólo una región sombreada, que tampoco permite la identificación de las fases. El aluminio cristalino desaparece aproximadamente a 600 °C, para dar lugar a la fase α - Al_2O_3 , que se detecta a partir de 900 °C.

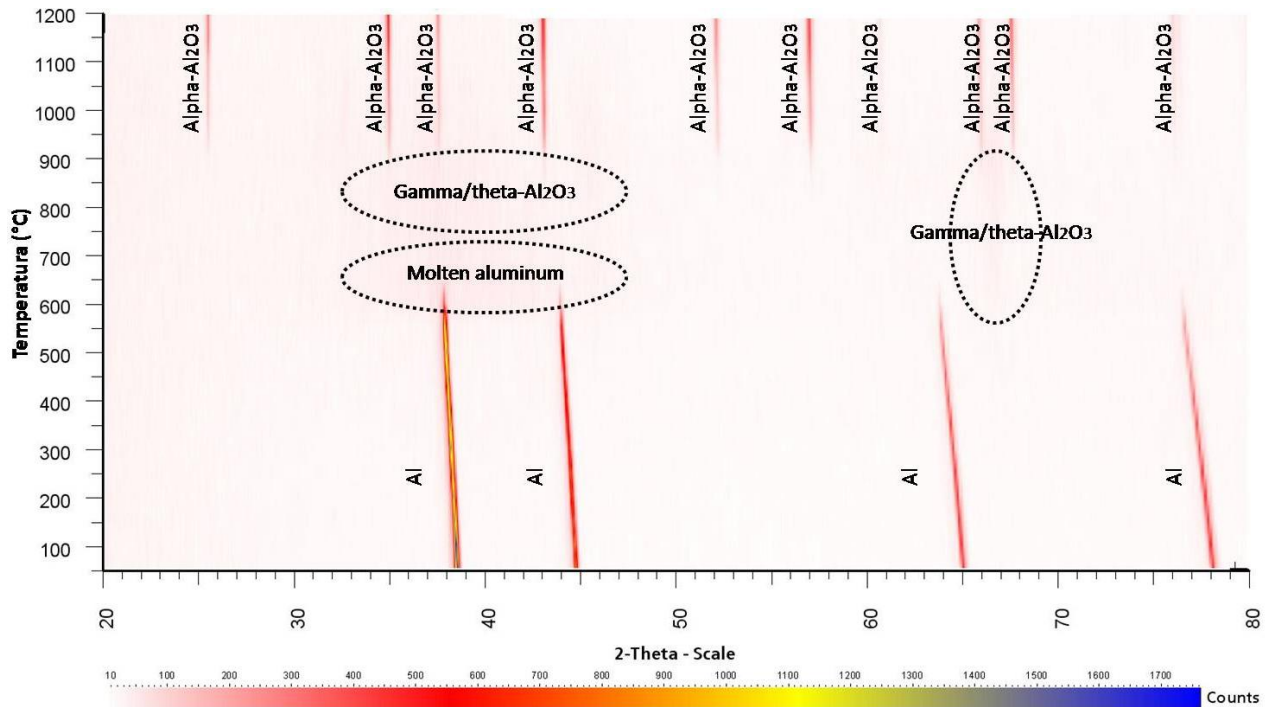


Figura 54: Serie de patrones de difracción de rayos X en vista aérea, obtenidos entre 50 °C y 1200 °C para las partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm .

Las curvas de intensidad frente a temperatura se representan en la figura 55. No se detecta la formación de la fase θ - Al_2O_3 por este método, cuando sí era detectable sin embargo en las medidas realizadas sobre las partículas de menor tamaño. Se capta la señal del aluminio fundido a partir de 450 °C, misma temperatura a la cual la fase γ - Al_2O_3 (450-1100 °C) es perceptible. La señal del aluminio fundido presenta una importante reducción cuando la fase α - Al_2O_3 comienza a aparecer a 900 °C, pero se mantiene hasta el final del proceso.

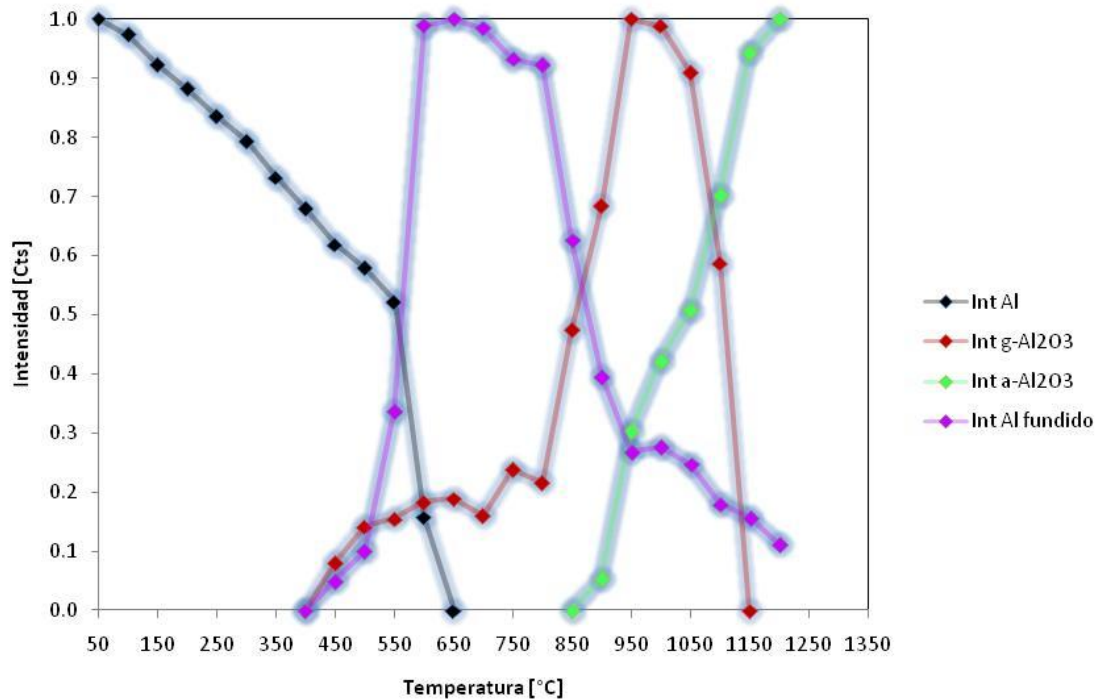


Figura 55: Curvas de intensidad del aluminio y sus óxidos durante calentamiento, para una muestra de polvo de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm .

Una vez conocido el comportamiento frente a calentamiento de las partículas de aluminio empleadas durante la experimentación, será posible establecer el mecanismo de difusión y formación de los recubrimientos en función del tamaño de partícula que haya sido empleado para cada ensayo. También hará posible una selección más acertada de la temperatura adecuada para el tratamiento térmico. Todo ello será objeto de discusión en el punto 6.1.

5.2. Definición del proceso de obtención de los recubrimientos

5.2.1. Selección del vehículo líquido utilizado

Uno de los objetivos de la presente Tesis es la selección del vehículo líquido más adecuado para acompañar a las partículas durante la deposición, para obtener recubrimientos con la máxima adhesión. Los primeros ensayos fueron realizados introduciendo cantidades conocidas de los diferentes vehículos líquidos a experimentar en el horno y comprobando el peso cada cierto tiempo para determinar el tiempo de pérdida de material. Este experimento fue realizado a diferentes tiempos y temperaturas, para acercar el valor final al mínimo de temperatura y tiempo requeridos para eliminar por completo la fase líquida. Los requisitos que han sido exigidos en esta parte son los siguientes:

- La temperatura ha de encontrarse por debajo del punto de ebullición del líquido. Si la fase líquida entra en ebullición se formarán burbujas y el contacto entre partículas y sustrato se verá limitado. Esto resultaría en un contacto insuficiente entre recubrimiento y sustrato, y por ello tanto al desprendimiento de las capas y a la formación de capas con distribución menos homogénea.
- En el caso de utilizar bases orgánicas no debe tener lugar la combustión del disolvente, ya que las partículas carbonizadas pueden impedir o dificultar el contacto de las partículas.

En todos los casos la hoja de datos de cada material ensayado indica temperaturas de ebullición próximas a 400 °C, por lo que estos primeros experimentos se hicieron comenzando a temperatura inferior a ésta. Los ensayos han sido llevados a cabo sobre tres vehículos líquidos candidatos. Dos de ellas son base no acuosa, PEG (polietilenglicol) y N-butilpalmitato/-estearato. El PEG se encuentra disponible con diferentes longitudes de cadena polimérica, lo que se indica en el nombre asignado (PEG 400, 600 o 1000). El tercero es base acuosa, PVA (polivinilalcohol) formado mediante disolución 1:1 en agua destilada. Los resultados obtenidos tras estos primeros ensayos se resumen en la tabla 8.

Tabla 8: Resultados obtenidos tras el estudio preliminar de los parámetros de curado de los adhesivos ensayados.

Temperatura	Tiempo	PEG 400	PVA	N-butilpalmitato/-estearato
250 °C	20 min			Si se elimina
	30 min			Si se elimina
	1 h	No se elimina	No se elimina	Si se elimina
	1h 30 min	No se elimina	No se elimina	Si se elimina
	3 h	No se elimina	No se elimina	Si se elimina
300 °C	30 min	Si se elimina	No se elimina	Si se elimina (Deja restos carbonizados)
	1h	Si se elimina	No se elimina	Si se elimina (Deja restos carbonizados)

De este modo, una vez determinada la temperatura a la cual es posible eliminar la fase líquida sin alcanzar el punto de ebullición, se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA). Los ensayos TGA se llevan a cabo a las temperaturas más bajas obtenidas que en el primer experimento (tabla 8) confirmaron la posibilidad de eliminar el vehículo líquido. La figura 56 muestra los perfiles termogravimétricos resultantes para los distintos adhesivos ensayados. El porcentaje de variación de masa se representa en el eje de ordenadas, y la temperatura en el eje de abscisas.

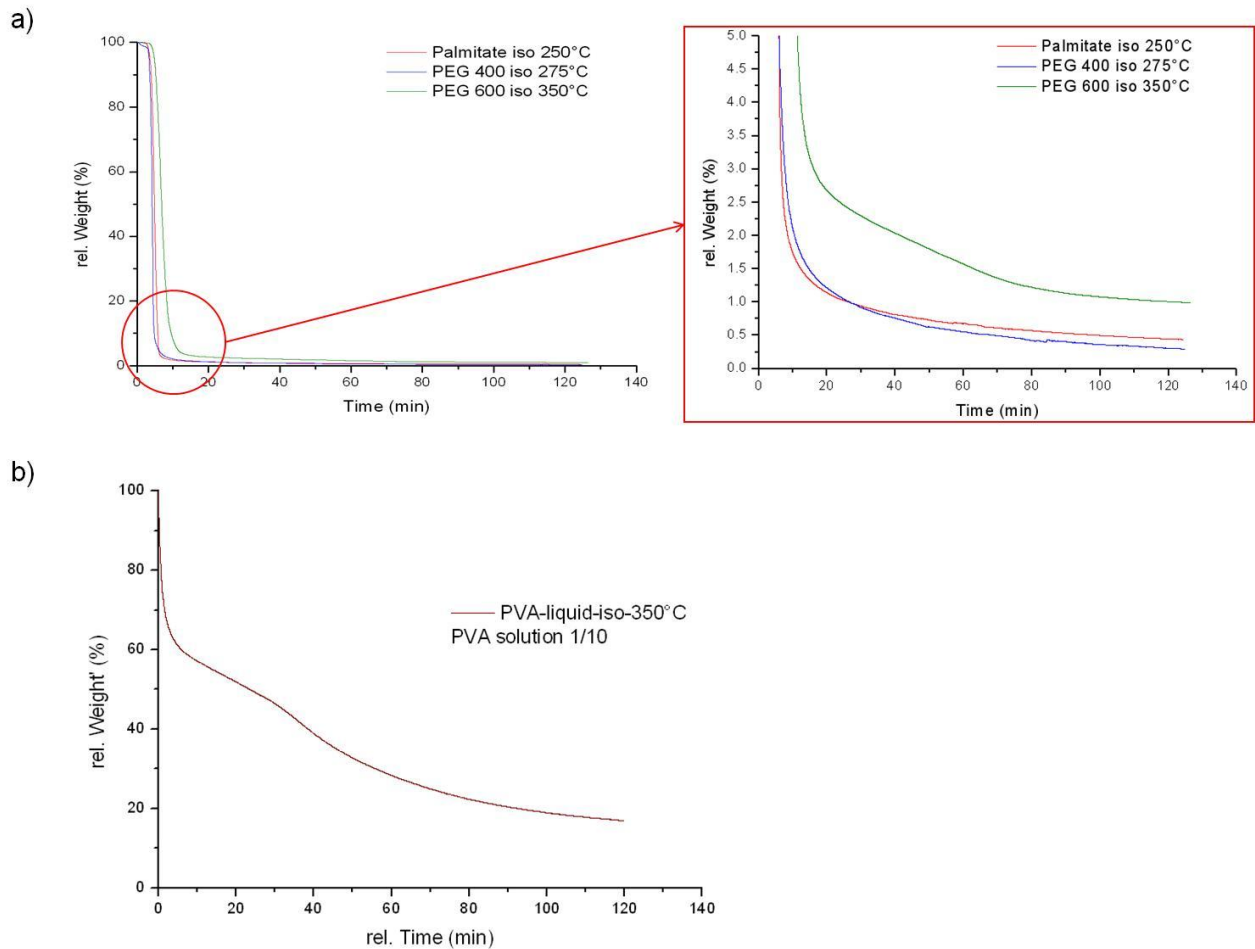


Figura 56: Representación del peso Vs tiempo en ensayos isotérmicos para a) N-butilpalmitato/-estearato, PEG 400 y PEG 600; b) PVA

Tanto el PEG 400 como el N-butilpalmitato/-estearato, entre 250 y 275 °C pierden más del 98% en peso durante la primera media hora. El PVA sin embargo, tras dos horas a 350 °C sólo pierde alrededor del 80% de su peso. Requerirá al menos temperaturas superiores a 400 °C para su eliminación.

Un estudio de este comportamiento observado es objeto de discusión en el punto 6.2.1, tras la cual ha sido seleccionado el PEG 400 como el más apropiado vehículo líquido en el desarrollo del proceso.

5.2.2. Selección del tratamiento térmico aplicado en función de la atmósfera de trabajo

La formación de los recubrimientos ha sido llevada a cabo tanto en presencia de atmósfera protectora, mediante la eliminación del aire del sistema y su sustitución por nitrógeno, como en condiciones oxidantes, en atmósfera de aire. A continuación se describen los distintos tratamientos térmicos que han sido llevados a cabo con el fin de determinar las condiciones más adecuadas para formar recubrimientos adherentes y homogéneos. Tras la experimentación llevada a cabo en el punto 5.2.1, se establece la necesidad de añadir un paso más en los tratamientos térmicos que se realicen sobre el material. El adhesivo ha de ser eliminado antes de alcanzar su temperatura de ebullición, para así evitar el desprendimiento del recubrimiento debido a un incorrecto contacto entre sustrato y partículas. Cada tratamiento térmico llevará incluido este paso.

5.2.2.1. *Tratamiento térmico en tres etapas*

Un tratamiento en tres etapas ha sido ensayado para proporcionar así al proceso: Una primera etapa de eliminación del adhesivo o etapa de curado; una segunda etapa de sinterización de las partículas; y una tercera etapa a mayor temperatura para facilitar la difusión del aluminio a través del sustrato en combinación con oxidación de las partículas. Las secuencias de experimentos llevados a cabo fueron las siguientes:

Tabla 9: Resumen de los diferentes experimentos llevados a cabo para evaluar la influencia de la atmósfera de trabajo en tratamientos térmicos en tres etapas sobre aleación 321.

Tratamiento térmico en atm. de nitrógeno	Tratamiento térmico en atm. de aire
Curado* (N ₂) → 550 °C/1 h (N ₂) → 650 °C/6 h (Aire)	Curado* (Aire) → 550 °C/1 h (Aire) → 650 °C/6h (Aire)
Curado* (N ₂) → 550 °C/1 h (N ₂) → 700 °C/6 h (Aire)	Curado* (Aire) → 550 °C/1 h (Aire) → 700 °C/6h (Aire)
Curado* (N ₂) → 600 °C/1 h (N ₂) → 700 °C/6 h (Aire)	Curado* (Aire) → 600 °C/1 h (Aire) → 700 °C/6h (Aire)
*Curado descrito en el punto 5.2.1: PEG 400 275 °C/30 min, N-butilpalmitato/-estearato 250 °C/20 min.	

La velocidad de calentamiento será 10 °C/min para toda la experimentación, y el flujo de nitrógeno gaseoso en 1,5 l/min, siguiendo el ejemplo de la literatura estudiada en la que se lleva a cabo experimentación similar [120].

Para que puedan tener lugar la difusión y la sinterización de las partículas, se seleccionaron inicialmente tratamientos comprendidos entre 550 °C y 700 °C. Así son llevados a cabo por lo general los tratamientos térmicos de formación de recubrimientos mediante "slurries" de aluminio [28, 63]. Sobre las probetas sometidas a los experimentos relatados en la tabla 9 se realizó el análisis por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido, tanto de superficie como en su corte transversal.

En la figura 57 se observa un ejemplo del resultado obtenido en presencia de atmósfera protectora utilizando N-butilpalmitato/-estearato (Tratamiento térmico: 250 °C, 20 minutos; 550 °C, 1 hora; 650 °C, 6 horas, atmósfera de nitrógeno). La zona de difusión entre partículas y sustrato aparece formada, aunque es aún relativamente fina. La superficie de la muestra es homogénea (figura 57 a) y hay adhesión entre el sustrato y el recubrimiento (figura 57 b, c).

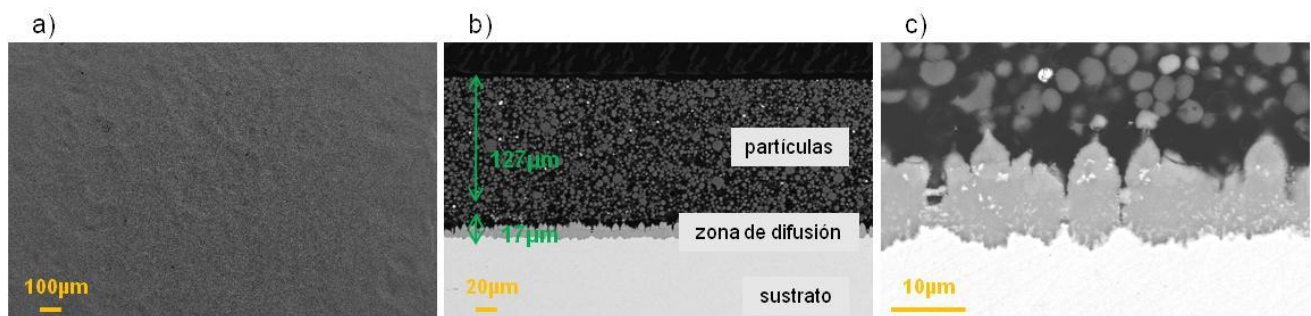


Figura 57: Micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos obtenidos en atmósfera de N₂ sobre aleación 347 cubierta con partículas de aluminio de 5µm, de (a) Superficie, 50 x. (b) Corte transversal, 300 x. (c) Corte transversal (2 Kx). Tratamiento térmico: 250 °C, 20 min/550 °C, 1 h/650 °C, 6 h.

Cuando este mismo experimento se lleva a cabo en aire, bajo condiciones oxidantes en lugar de en atmósfera de nitrógeno, este método en tres etapas da como resultado el desprendimiento de la capa cerámica. En la figura 58 se muestra el resultado obtenido en aire y utilizando N-butilpalmitato/-estearato (tratamiento térmico: 250 °C, 20 minutos; 550 °C, 1 hora; 650 °C, 6 horas).

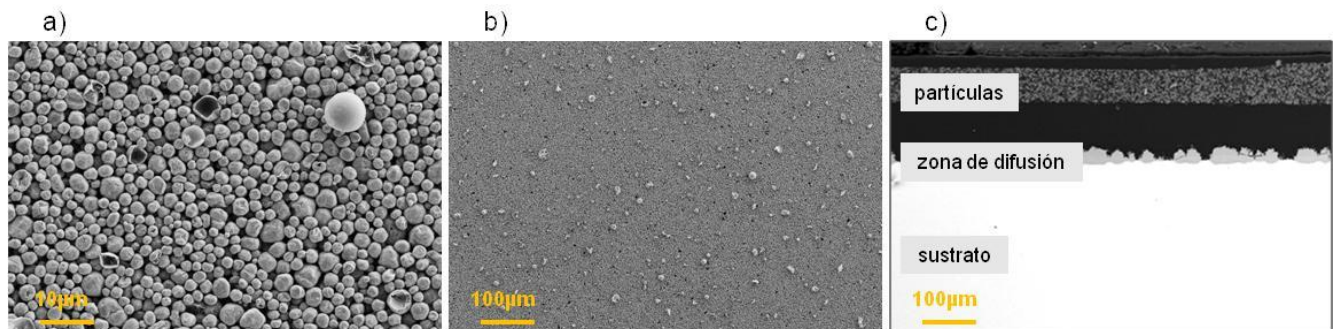


Figura 58: Micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos obtenidos en atmósfera de aire sobre aleación 347 cubierta con partículas de aluminio de 5 µm, de (a) Superficie, 1 kx. (b) Superficie, 100 x. (c) Corte transversal (100 x). Tratamiento térmico: 250 °C, 20 min/550 °C, 1 h/650 °C, 6 h.

5.2.2.2. Tratamiento térmico en dos etapas

El proceso llevado a cabo se vería altamente simplificado en el caso de ser posible realizarlo sin la necesidad de emplear una atmósfera protectora. Es por ello que una segunda serie de experimentos han sido llevados a cabo en atmósfera de aire, ya que mediante el método definido en el capítulo 5.2.2.1, en tres etapas, no se ha logrado obtener adhesión al sustrato cuando se ha realizado en aire.

Los ensayos para la obtención de recubrimientos han sido llevados a cabo mediante la aplicación de tratamientos térmicos en dos etapas, con la intención de combinar las etapas de sinterización y difusión en una sola etapa y llevar a cabo el proceso completamente en atmósfera de aire.

Los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las muestras se describen en la tabla 10. Todos los tratamientos aquí descritos llevan incluido el paso previo de curado del vehículo líquido, que se omite en las descripciones ya que es una etapa general a todos y cada uno de los procesos que han de ser llevados a cabo para una adecuada distribución de las partículas previa a la formación del recubrimiento. El vehículo líquido establecido es el PEG 400.

Tabla 10: Resumen de los diferentes experimentos llevados a cabo para determinar la temperatura de trabajo más adecuada en tratamientos térmicos en dos etapas.

Sustrato	Temperatura	Tiempo del ensayo
Aleación 347/321	550 °C	30 minutos
		1 hora
	600 °C	30 minutos
		1 hora
	650 °C	30 minutos
		1 hora
		5 horas
	700 °C	30 minutos
		1 hora
	750 °C	30 minutos
Aleación Inconel 738	650 °C	30 minutos
		1 hora
		4 horas
	750 °C	30 minutos
		1 hora
	900 °C	5 horas
		1000 horas
	950 °C	10 horas
		50 horas

5.2.2.3. Tratamiento térmico en dos etapas sobre aleación base níquel

Tratando con sustratos metálicos base níquel, a temperaturas iguales o inferiores a 650 °C no aparece ningún indicio de difusión entre las partículas y el sustrato. Es a temperaturas superiores a ésta cuando el proceso de difusión entre el aluminio contenido en las partículas y los elementos de aleación del material base níquel parece activarse, dando lugar a la formación de zonas de difusión que incrementan su anchura y su homogeneidad con el tiempo y la temperatura a la que son expuestos. Cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de exposición, mayor homogeneidad presenta la zona de difusión. No es hasta alcanzar los 950 °C cuando se obtiene una estructura tanto en la capa de partículas como en la zona de difusión regular, lisa y uniforme a lo largo de toda la superficie de la muestra, como se muestra en la figura 59.

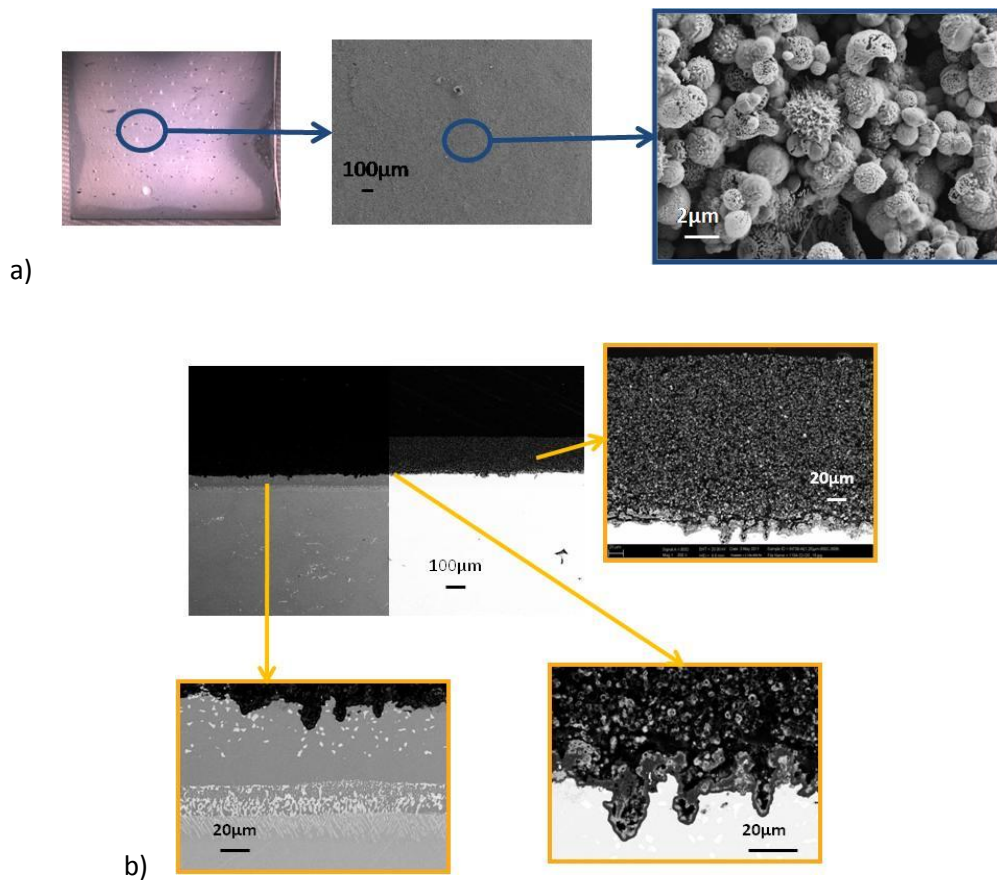


Figura 59: Micrografías electrónicas de barrido de (a) la superficie y (b) el corte transversal de la muestra obtenida mediante el recubrimiento de la aleación IN738 con Al (2-3 μm) y sometida a un tratamiento térmico a 950 °C, 50 h.

Sobre algunas de las partículas aparece una estructura acicular, como se refleja en mayor detalle en las micrografías de superficie mostradas en la figura 60. En esta figura puede verse también cómo las partículas quedan huecas al menos en parte, tras este tratamiento térmico, así como un alto grado de sinterización entre las esferas.

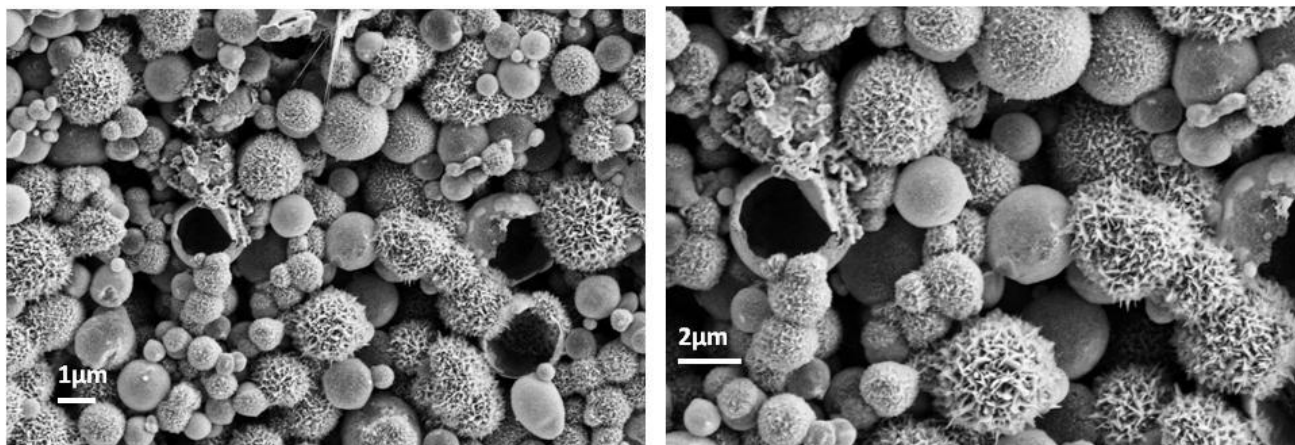


Figura 60: Micrografías a diferente resolución obtenidas mediante MEB, sobre un recubrimiento formado sobre IN738 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm , a 950 $^{\circ}\text{C}$ tras 50 horas.

El análisis de la superficie tras éste tratamiento térmico a 950 $^{\circ}\text{C}$ mediante difracción de rayos X (figura 61) permite identificar, las fases γ , α y θ - Al_2O_3 . Se identifica también el aluminuro de níquel NiAl , así como cierta cantidad de aluminio aún remanente en el interior de las partículas.

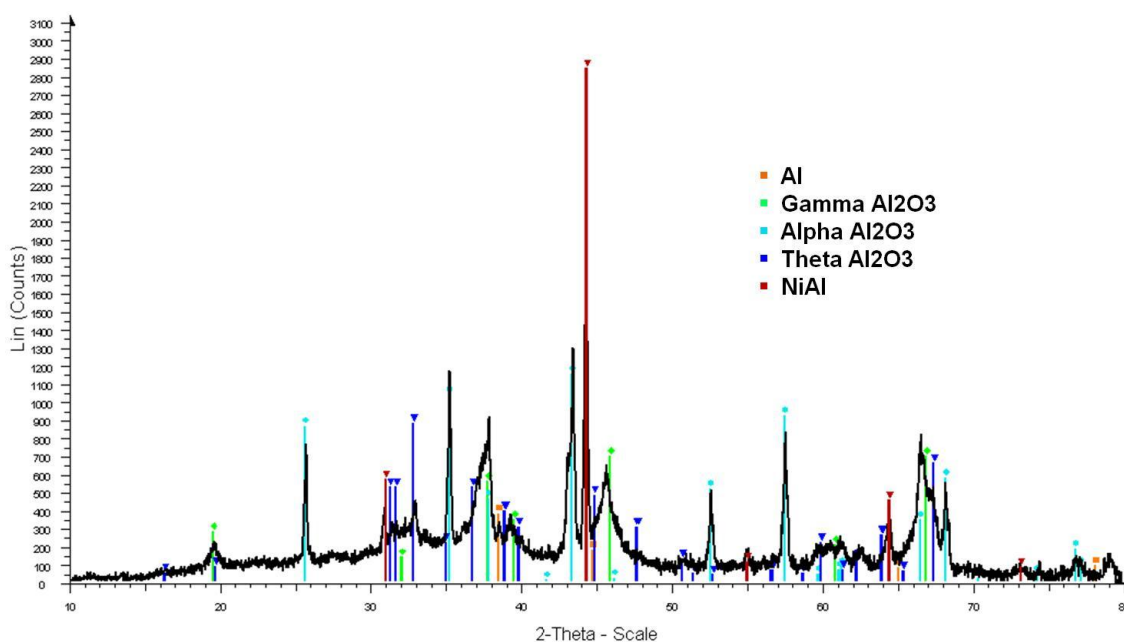


Figura 61: Patrón de difracción de rayos X obtenido tras el análisis de la superficie del recubrimiento obtenido sobre la aleación IN738 tras depositar Al (1-20 μm) y someterlo a un tratamiento térmico a 950 $^{\circ}\text{C}$, 50 h.

Los resultados obtenidos mediante EDX confirman esta composición, observándose porcentajes atómicos en la zona de difusión que corresponden a una composición mayoritaria en la fase β - NiAl . Esta es la fase adecuada tras aluminización de superaleaciones, como se explica en el capítulo 1.3.2.3.

Si se estudian ahora los mapas de composición obtenidos de esta probeta (figura 62) y el análisis lineal de la composición (figura 63) se puede conocer la estructura y composición del

recubrimiento formado. Estos recubrimientos dan lugar a fuerte adhesión de las partículas a la superficie del sustrato metálico, el cual desarrolla una fina película de óxido de aluminio en su superficie (TGO), y una zona de difusión ancha y homogénea. Ésta está formada principalmente por aluminuros de níquel, aunque es posible observar también ciertas regiones en las que se concentran principalmente cromo y, en menor proporción, titanio.

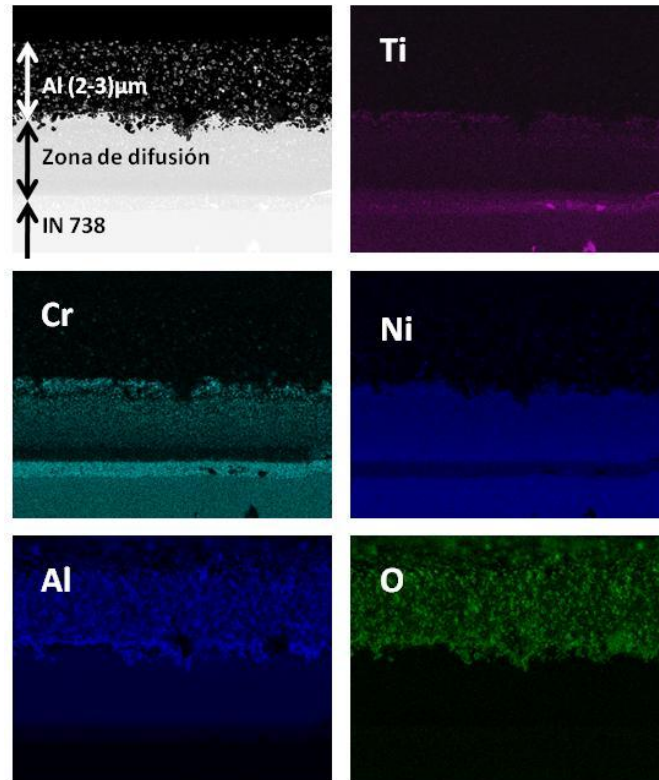


Figura 62: Mapas de composición obtenidos a partir del corte transversal de un recubrimiento obtenido mediante partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm sobre IN738, tras un tratamiento térmico en aire a 950 $^{\circ}\text{C}$, 50 horas.

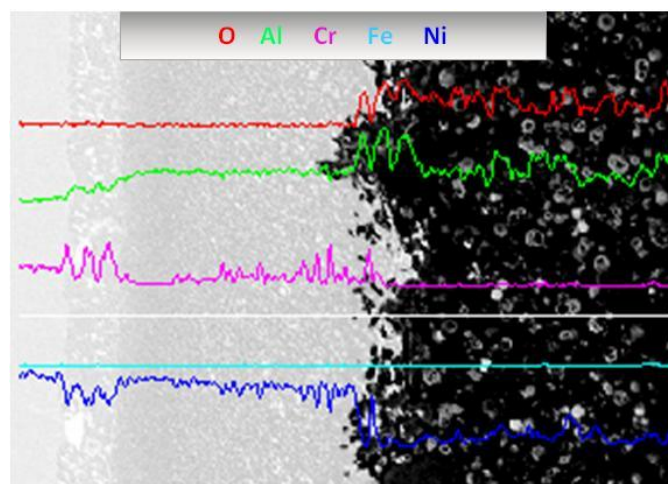


Figura 63: Análisis lineal de la composición obtenido a partir del corte transversal de un recubrimiento obtenido mediante partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm sobre IN738, tras un tratamiento térmico en aire a 950 $^{\circ}\text{C}$, 50 horas.

5.2.2.4. *Tratamiento térmico sobre aceros austeníticos*

En las muestras recubiertas de aleación base hierro, sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 550 °C, no se encuentra ningún rastro en la muestra de formación de zonas de difusión entre el aluminio y el sustrato metálico. Al aumentar la temperatura por encima de los 550 °C comienza a desarrollarse una incipiente zona de difusión, que va aumentando en espesor a medida que aumenta la temperatura del proceso. Por debajo de 650 °C, a pesar de presentar indicios de la formación de zonas de difusión las muestras dan lugar a recubrimientos de baja adherencia al sustrato. A temperaturas a partir de 700 °C las capas aparecen desprendidas y fracturadas tras el tratamiento térmico de formación de las mismas, no es posible formar las capas con estas condiciones.

Sin embargo, tratamientos térmicos llevados a cabo a 650 °C dan lugar a recubrimientos adherentes, homogéneos, y en los cuales se forma una capa de difusión de alrededor de 80 µm que permanece fuertemente unida a la capa de partículas. Este resultado se muestra en la figura 64.

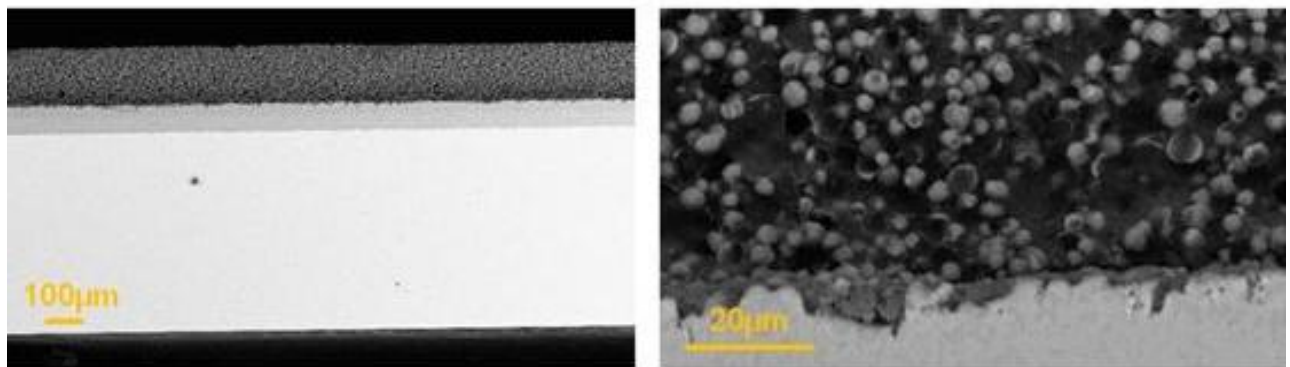


Figura 64: Micrografías a diferentes aumentos del corte transversal de un recubrimiento obtenido sobre aleación 347 tras un tratamiento térmico a 650°C durante 5 horas. (a) 50 Kx (b) 1 Kx

Se forma una capa de difusión bifásica como puede verse en la figura 65 y en la figura 66. Tras realizar el análisis de composición sobre la probeta se observa un cambio en la composición de esta capa.

La figura 65 muestra un análisis lineal de la composición realizado a lo largo de la capa de difusión formada sobre el sustrato. Éste revela cómo el contenido en aluminio de la zona de difusión aumenta drásticamente al pasar del metal base a la zona de difusión, y dentro de ésta el contenido en aluminio presenta a su vez un ligero incremento en la región más cercana a la capa de partículas, fuente de aluminio. Los elementos de aleación del metal base por su parte disminuyen en gran medida al iniciar la medida en la zona de difusión. Aparecen picos de cromo y níquel en la región de la zona de difusión más cercana al metal base, indicando la formación de precipitados, visibles en las imágenes aquí mostradas (región 2 en la figura 66).

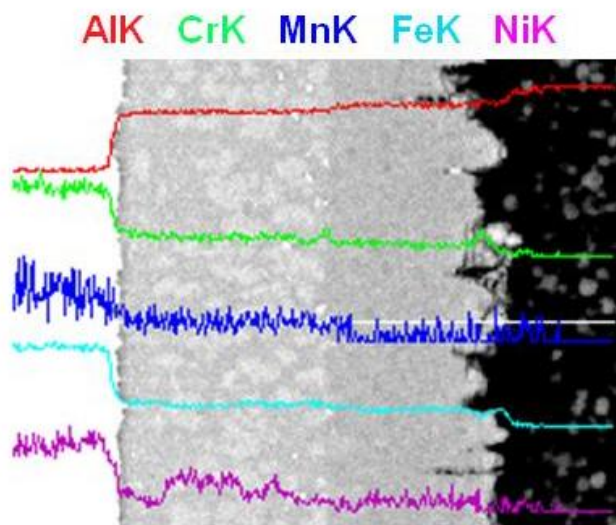


Figura 65: Análisis lineal de composición en la zona de difusión del recubrimiento obtenido sobre aleación 347 tras un tratamiento térmico a 650 °C durante 5 horas

En la figura 66 se expone el resultado proporcionado tras el análisis por EDX realizado en diferentes puntos de la zona de difusión. Proporciona información similar a la obtenida tras el análisis lineal de composición. La región superior de la zona de difusión indicada como (1) muestra una mayor concentración de aluminio, disminuyendo ésta al dirigirnos hacia el metal base en las medidas y alcanzar las zonas de la capa de difusión más alejadas de la capa de partículas (2) y el metal base (3). Los elementos principales de aleación por su parte, siguen la evolución opuesta.

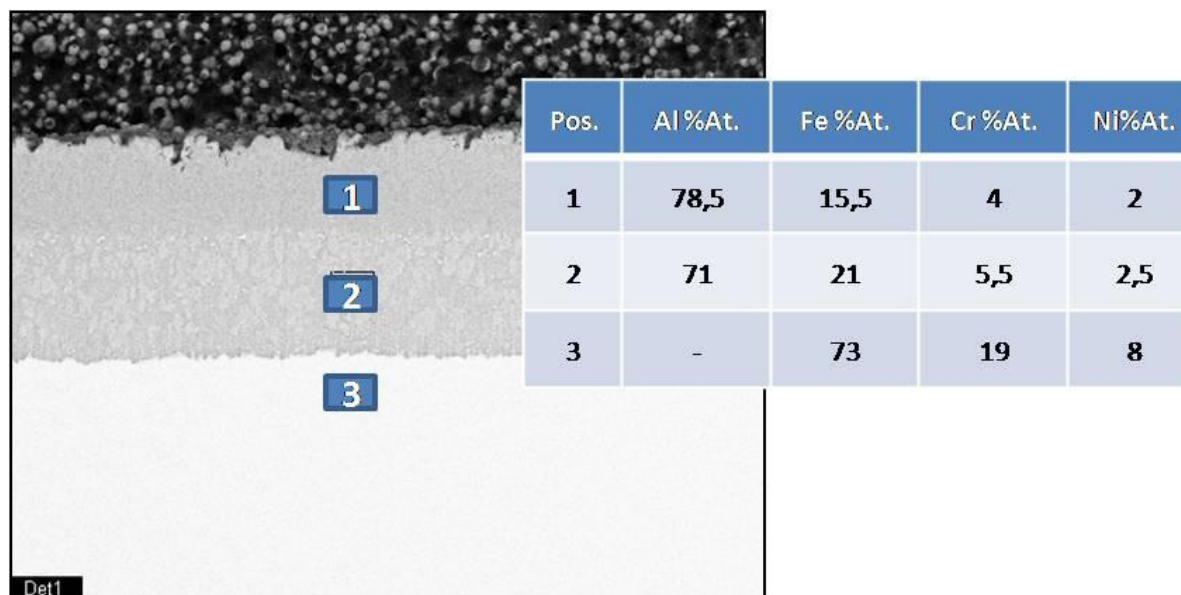


Figura 66: Análisis por EDX de la composición en % atómico de una muestra obtenida sobre aleación 347 tras 650 °C 5 h, utilizando Al 5 µm.

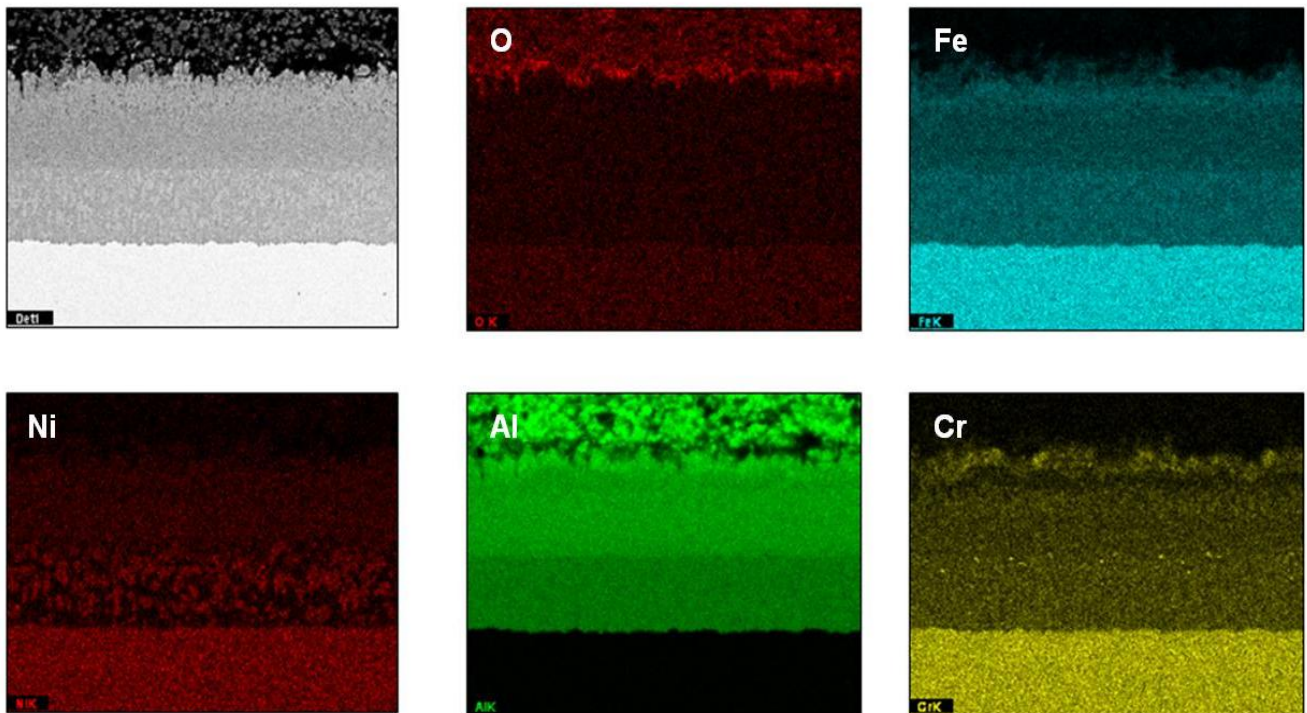


Figura 67: Mapas de composición obtenidos a partir del corte transversal de un recubrimiento obtenido mediante partículas de aluminio de tamaño 3-5 μm sobre aleación 321, tras un tratamiento térmico en aire a 650 $^{\circ}\text{C}$, 5 horas.

5.2.3. Influencia del tamaño de partícula de aluminio





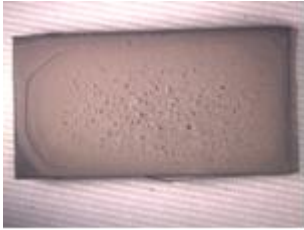
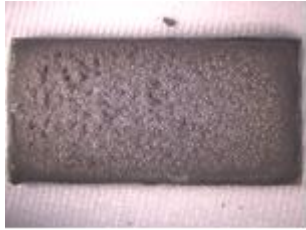
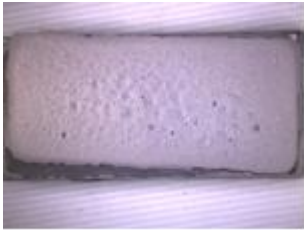
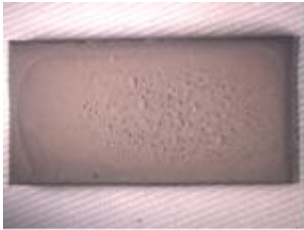

5.2.3.1. Vs Morfología inicial de la superficie del sustrato metálico

Se han llevado a cabo ensayos combinando distintos tamaños de partícula depositada con diferentes grados de pulido de la superficie metálica. El objetivo es decidir qué tratamiento superficial es el que conduce a una mayor adhesión de las partículas y cuál es la influencia de la rugosidad superficial inicial del metal base. Los experimentos llevados a cabo para ello se resumen en la tabla 11, y muestran las imágenes obtenidas mediante lupa binocular de las superficies.

Se han combinado desde los tamaños de partícula suministrados menores hasta los mayores, con distintos grados de pulido de la superficie metálica. La mayor rugosidad disponible es el grado 120 SiC, mientras que el pulido más fino ha sido llevado a cabo mediante el uso de un papel de grado 1200 SiC.

Las imágenes muestran en primer lugar que los recubrimientos obtenidos mediante la utilización de las partículas de tamaño 0,3-0,7 μm dan lugar a la no adhesión entre la capa de partículas y el sustrato metálico en todos los casos ensayados.

Tabla 11: Resumen de la secuencia experimental llevada a cabo para la determinación de la combinación más adecuada tamaño de partícula Vs. rugosidad superficial.

	0,3 – 0,7 μm	5 μm	30 – 50 μm
120 SiC	Capa desprendida 	Buena adhesión 	Capa parcialmente desprendida 
500 SiC	Capa parcialmente desprendida 	Buena adhesión 	Buena adhesión 
1200 SiC	Capa desprendida 	Buena adhesión 	Capa parcialmente desprendida 

Tras observar los cortes superficiales realizados sobre las muestras, se observa que los recubrimientos obtenidos mediante la preparación de la muestra por pulidos más gruesos que 500 SiC dan lugar al desprendimiento de la muestra, como se ve en la tabla 11. Se obtiene un grado de contacto nulo entre la capa de partículas y el sustrato, como se observa en la figura 68 a. Por el contrario, grados de pulido intermedio (500 SiC) dan lugar a un mejor contacto entre recubrimiento y sustrato (figura 68 b)

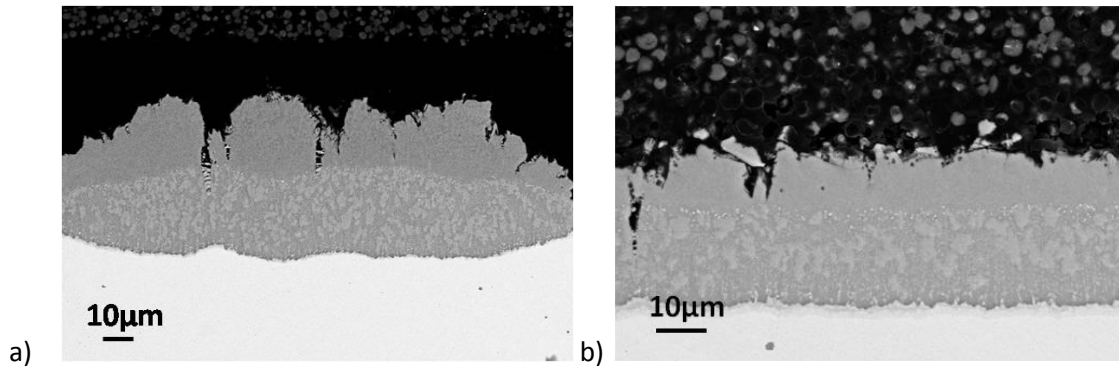


Figura 68: Micrografía electrónica de barrido del corte transversal de la muestra obtenida al utilizar Al 5 μm en combinación con un tratamiento superficial hasta (a) 120 SiC, (b) 500 SiC.

Este efecto es objeto de discusión en el apartado 6.2.4.1, concluyéndose que tras la cual se utilizará el tratamiento térmico en combinación con un tratamiento superficial previo de los sustratos metálicos hasta un grado 500 SiC, en todos los casos a partir de este punto.

Se han realizado medidas de la rugosidad creada por cada tipo de pulido para determinar cuál puede ser el efecto al combinarse con el tamaño de partícula. Los resultados obtenidos en las muestras metálicas de aleación 321 tras diferentes grados de pulido, mediante microscopio confocal (figura 69) se muestran en las siguientes imágenes.

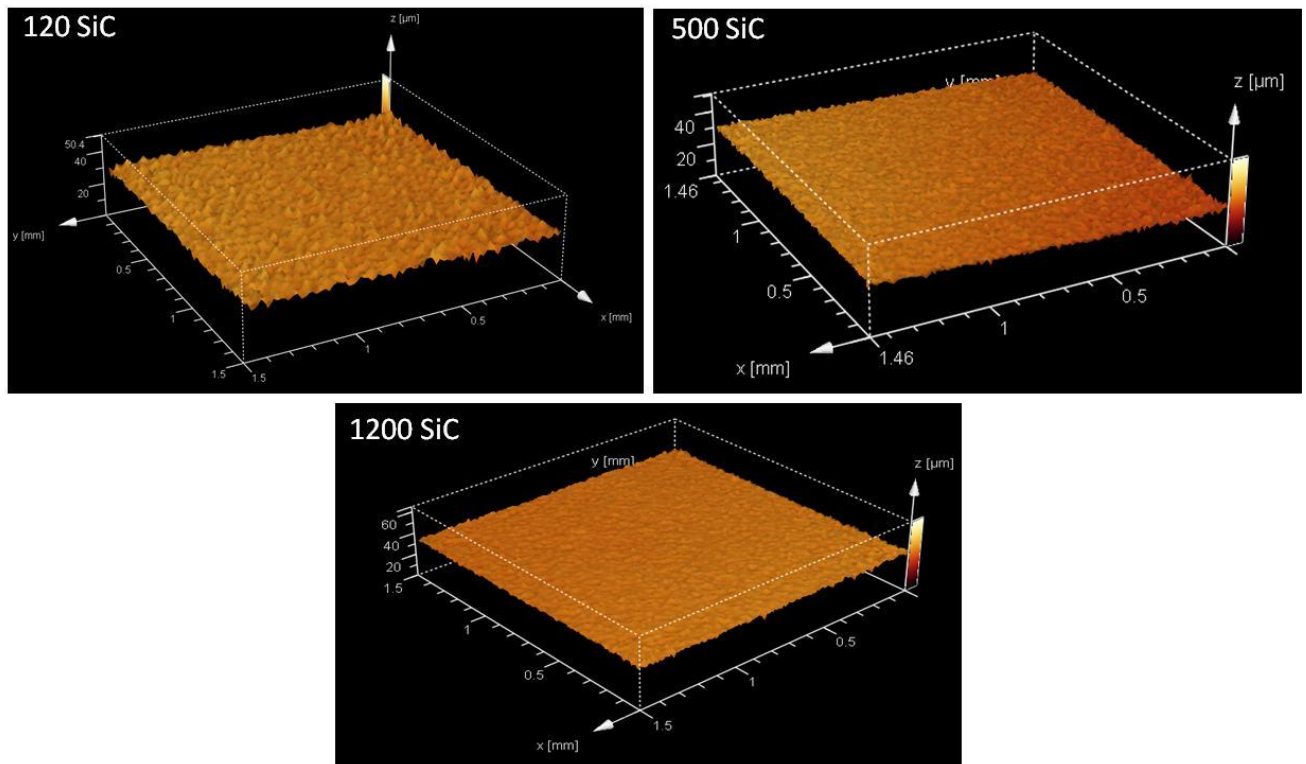


Figura 69: Perfiles de rugosidad tridimensionales obtenidos para los diferentes grados de pulido

Se observa que la profundidad media de la rugosidad obtenida para grados de pulido intermedio (500 SiC) es de aproximadamente 2,2 μm , 0,5 μm para el grado de pulido más fino (1200 SiC) y 5,6 μm para el grado de pulido más grueso (120 SiC).

5.2.3.2. *Tamaño de partícula del polvo de aluminio: Resultados obtenidos tras aplicación individual o combinada*

Se han evaluado los resultados obtenidos en recubrimientos formados por los diferentes rangos de partículas suministrados para determinar cuál es su influencia en la formación de la zona de difusión y adhesión al sustrato y cuál resulta más conveniente. Este estudio se encuentra resumido en la tabla 12. Los parámetros aquí utilizados han sido definidos en función de los resultados obtenidos en los puntos anteriores.

Tabla 12: Resumen de los experimentos llevados a cabo sobre aleación 321 para evaluar la influencia del tamaño de partícula en la formación de los recubrimientos.

Vehículo líquido	Sustrato met.	Trat. superficial	Trat. Térmico	Al (μm)
PEG400	Aleación 321	500 SiC	275 °C 30 min, 650 °C 5 h (10 °C/min)	0,3-0,7
				2-3
				5
				10-25
				30-50

La serie completa de experimentos se ha llevado a cabo sobre aleación 321, mientras que sobre la aleación IN738 se ha llevado a cabo tan sólo en una versión reducida, para confirmar que los efectos son los mismos.

En el caso de la utilización de los tamaños de partícula más pequeños, 0,3-0,7 μm , la zona de difusión apenas se forma. En los puntos donde crece lo hace en forma de "islas", como se muestra en la figura 70.

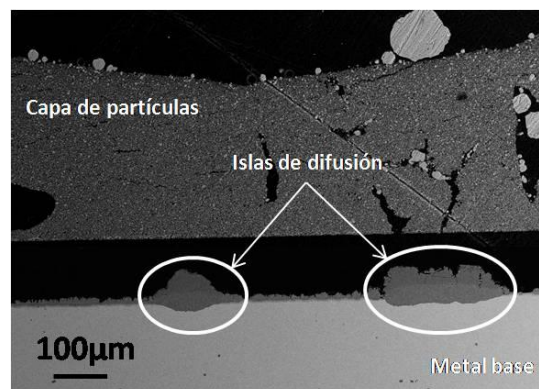


Figura 70: Micrografía electrónica de barrido del corte transversal de la muestra obtenida al utilizar Al (0,3-0,7) μm .

Tras analizar los cortes transversales de las muestras formadas por las partículas de mayor tamaño, 30-50 μm , se observan recubrimientos con baja resistencia mecánica que se desprenden fácilmente. En la figura 71 se muestra un recubrimiento obtenido mediante esta

combinación, y en el cual las partículas en contacto directo con la superficie se encuentran huecas, formadas por un fino caparazón. En estas muestras se observa la formación de anchos puntos de sinterización entre las partículas.

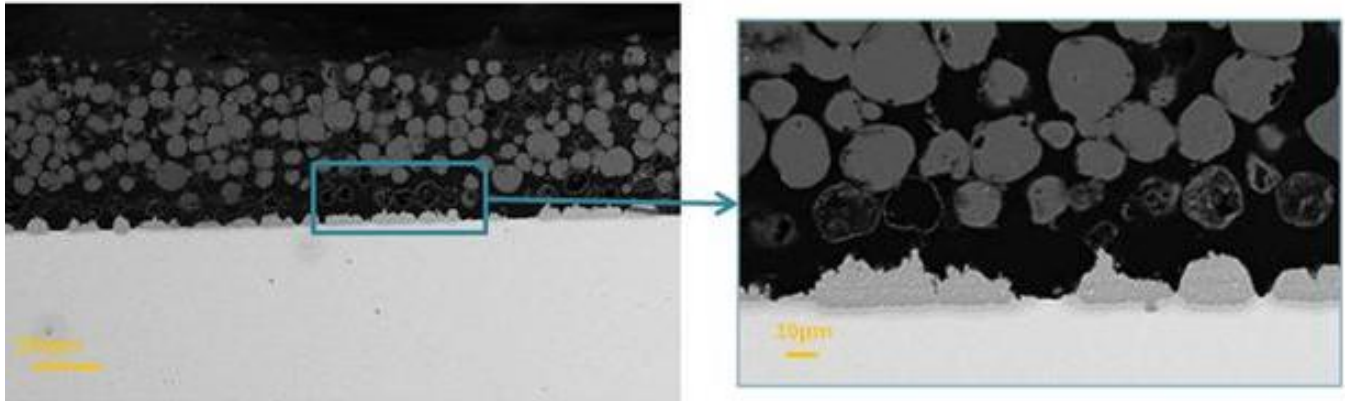


Figura 71: Micrografía electrónica de barrido del corte transversal de la muestra obtenida al utilizar Al (30-50) μm

Cuando se utilizan los parámetros definidos anteriormente, las partículas de tamaños intermedios, 5 μm , dan lugar a recubrimientos de alta adhesión al sustrato, capas de difusión anchas y homogéneas y buen contacto entre partículas, así como entre las partículas y el sustrato metálico. Este resultado se muestra en la figura 72.

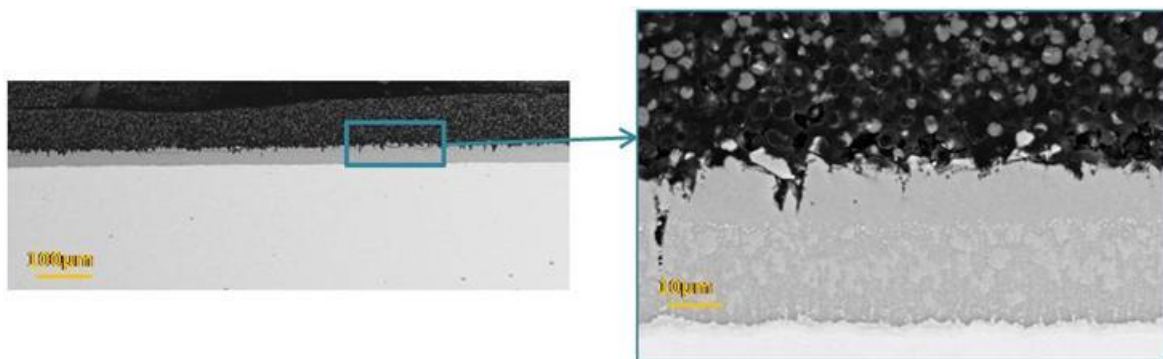


Figura 72: Micrografía electrónica del corte transversal para un recubrimiento obtenido mediante la utilización de los polvos de aluminio de tamaño medio de partícula de 5 μm .

Tras el tratamiento térmico, esta combinación de tamaño (5 μm) y tratamiento superficial del sustrato metálico (500 SiC) da lugar a un recubrimiento formado por partículas esféricas huecas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como muestra el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura 73, con aluminio remanente en el interior de algunas de las partículas que terminará de transformarse durante la exposición del material a las condiciones reales de trabajo.

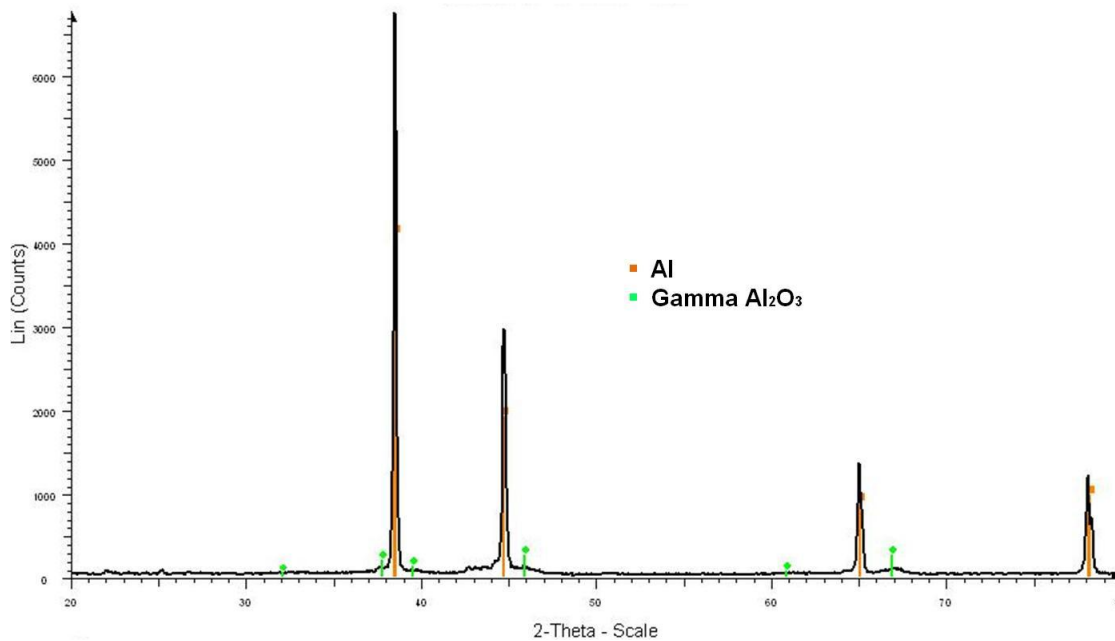


Figura 73: Patrón de difracción obtenido a partir del recubrimiento formado sobre aleación 321 con aluminio (3-5) μm

Esta serie de resultados pone de manifiesto la influencia del tamaño de partícula en el proceso de formación de los recubrimientos. Por esa razón se ha buscado estudiar también si es posible combinar estas distintas propiedades que presentan las diferentes partículas en función de su tamaño, y si estas combinaciones resultan en recubrimientos con mejores características. La combinación de propiedades en función del tamaño de partícula ha sido planteado según dos conceptos diferentes, ilustrados de forma esquemática en la figura 74.

La primera opción es combinarlos en estructuras superpuestas, depositando una capa de partículas de tamaño intermedio en contacto directo con el sustrato para crear una capa de mayor adhesión (como se reflejaba en la figura 72), y posteriormente depositar una segunda capa de partículas de mayor tamaño que formen un recubrimiento superficial que posea un mayor grado de sinterización y más aluminio en reserva dentro de las esferas (figura 71). Esto se representa en la figura 74 a y se ha denominado como recubrimientos "dúplex".

La segunda opción es la utilización de una mezcla de polvos con un mayor rango de partícula en su composición que incluya los diferentes tamaños que dan lugar a los diferentes comportamientos, como se esquematiza en la figura 74 b. Ésta se ha denominado recubrimiento multi-tamaño.

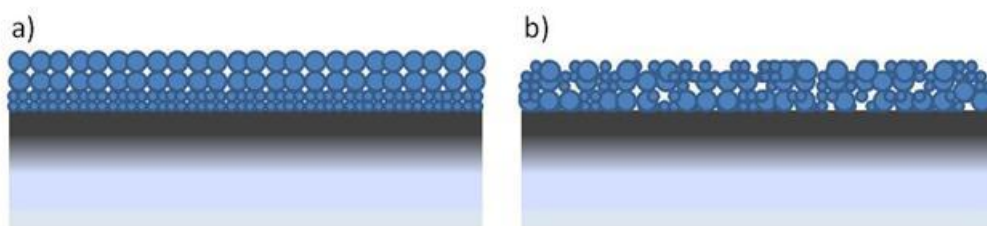


Figura 74: Representación esquemática del planteamiento de combinación del tamaño de partícula. (a) Depósito dúplex (b) Depósito multi-tamaño

5.2.3.2.1. Recubrimiento en capas múltiples o "dúplex"

La formación de recubrimientos dúplex resulta posible cuando la diferencia de tamaño entre las partículas de ambas capas no es demasiado grande. Los resultados más satisfactorios han sido obtenidos mediante la deposición de una primera capa de partículas de tamaño comprendido entre 2-3 μm y a continuación una segunda capa de partículas de 5 μm , como revela la figura 75.

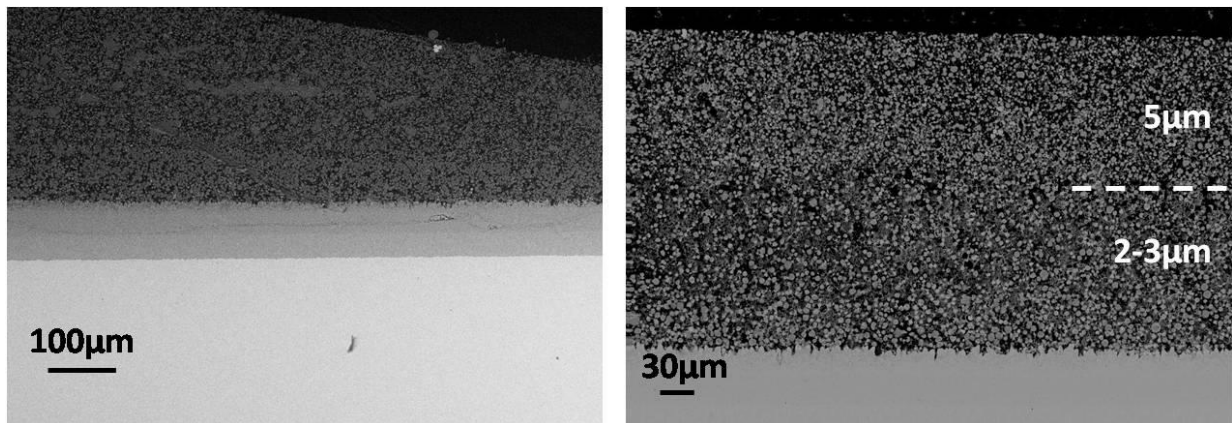


Figura 75: Micrografía electrónica del corte transversal para un recubrimiento obtenido mediante la deposición de una primera capa de partículas de (2-3) μm , seguida de una segunda capa de partículas de 5 μm .

Distancias mayores en el tamaño de partícula de ambas capas conllevan a un desprendimiento entre ambas, por lo que será la combinación [(2-3) μm + 5 μm] la seleccionada para un posterior estudio de su comportamiento.

5.2.3.2.2. Recubrimiento multi-tamaño

El polvo utilizado contiene partículas en el rango de tamaño 1-20 μm (58% <5 μm , 38% 5-10 μm , 4% 10-20 μm). Los experimentos llevados a cabo sobre esta variante dan lugar a recubrimientos de gran adhesión al sustrato, con capas de difusión anchas y homogéneas y alto grado de contacto entre las partículas, como se refleja en la figura 76.

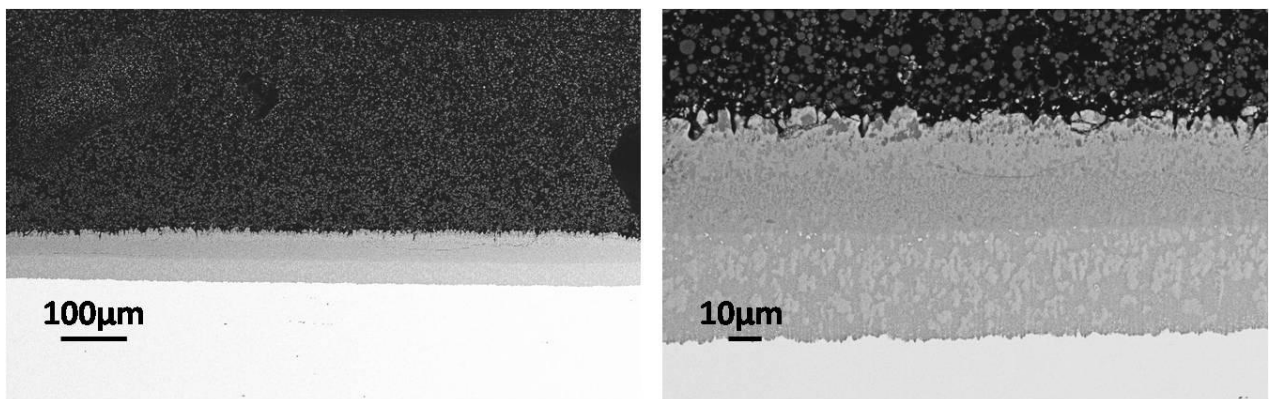


Figura 76: Micrografía electrónica del corte transversal para un recubrimiento obtenido mediante la utilización de los polvos de aluminio multi-tamaño (1-20) μm (58% 0.5 μm , 38% 5-10 μm , 4% 10-20 μm).

Los resultados confirman que la combinación de tamaños resulta satisfactoria a la hora de producir recubrimientos adherentes y homogéneos. La exposición a largos tiempos y el estudio de las propiedades de estos recubrimientos ayudará a decidir cuáles de las diferentes alternativas presentadas da lugar a una protección más estable y efectiva.

5.2.4. Adición de boro en los recubrimientos

De forma paralela han sido llevados a cabo ensayos en los que se han sometido a boroaluminización los sustratos metálicos base hierro. Se han llevado a cabo ensayos con disoluciones formadas por un 5%, 10% y 20% de boro en su composición, en combinación tanto con el polvo de aluminio con rango de tamaño de partícula intermedio (3-5 μm) como con el polvo de aluminio multi-tamaño (1-20 μm). Se pretende así cerciorarse al mismo tiempo de si el resultado obtenido tras una adición de boro a la mezcla es también dependiente del tamaño de las partículas de aluminio.

La caracterización del boro es escasa en comparación con la de las partículas de aluminio, al ser un material que ha de evitarse en la gran mayoría de los equipos. Posee una elevada reactividad, incluso con partes formadas por metales nobles como platino u oro es capaz de reaccionar y por tanto de degradar los equipos. En estas imágenes se observa que se trata de un polvo compuesto por cristales de tamaños entre 10-20 μm , rodeados por aglomerados de cristales de pequeños tamaños (figura 77).

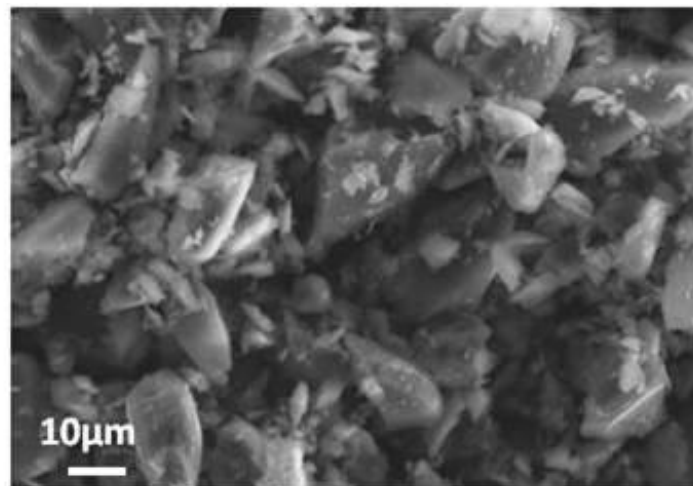


Figura 77: Micrografías obtenidas por MEB de las partículas aglomeradas de boro cristalino.

El análisis mediante difracción de rayos X confirma que se trata de boro cristalino (figura 78). Todos los picos coinciden con los correspondientes a este compuesto.

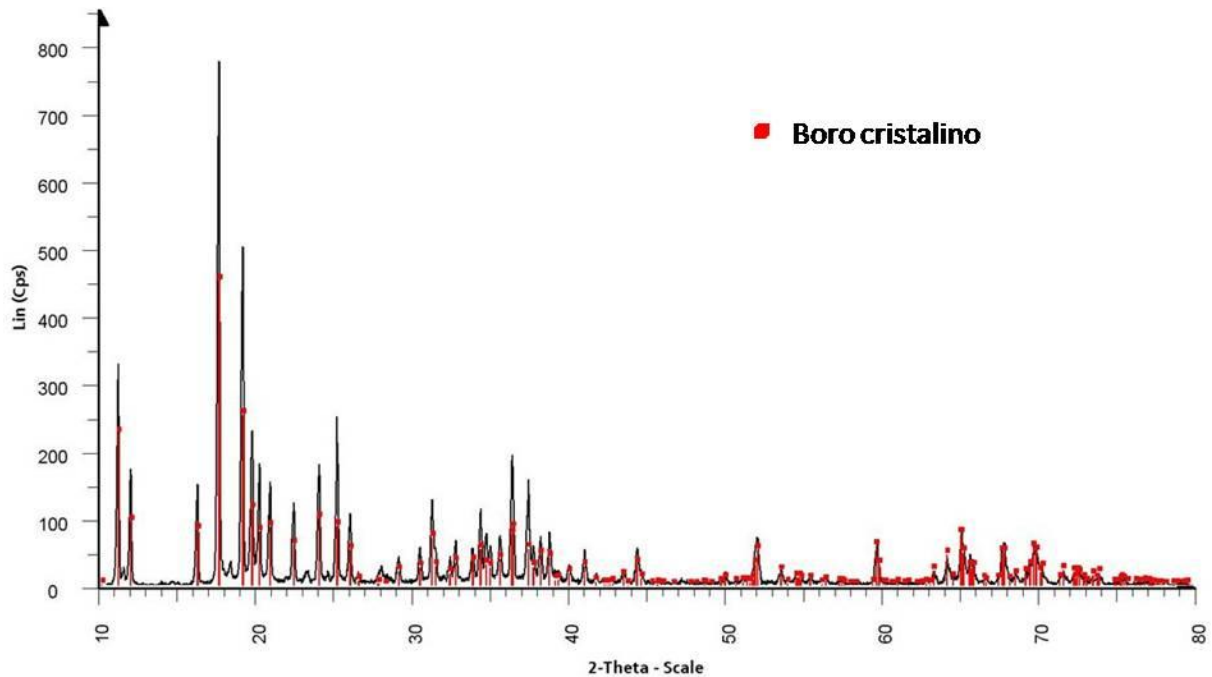


Figura 78: Patrón de difracción de rayos x de una muestra de boro cristalino (JCPDF: 01-080-0322)

Los resultados obtenidos varían en gran medida al emplear boro en combinación con las partículas de aluminio para la formación de recubrimientos. La figura 79 muestra las imágenes de superficie obtenidas tras recubrir una muestra metálica con partículas de aluminio de tamaño 3-5 μm sin ninguna adición de boro (figura 79 a), tras añadir un 10% de boro en su composición (figura 79 b), y tras añadir un 20% en su composición (figura 79 c). La morfología de la superficie de las probetas evoluciona, pasando a estar formada a medida que aumenta el contenido en boro, por una estructura en forma de pequeñas agujas o "whiskers". El grado de sinterización también aumenta considerablemente a medida que el porcentaje de boro aumenta en la mezcla.

El recubrimiento formado presenta elevada adherencia al sustrato, siendo posible observar la presencia de una zona de difusión amplia y homogénea, como se muestra en la figura 80. Esta zona de difusión adquiere una superficie más lisa y con mayor contacto entre partículas y sustrato cuando se combina boro con las partículas multi-tamaño, 1-20 μm , (figura 80 b) que cuando se emplea en combinación con partículas de rangos de tamaño más reducido (figura 80 a).

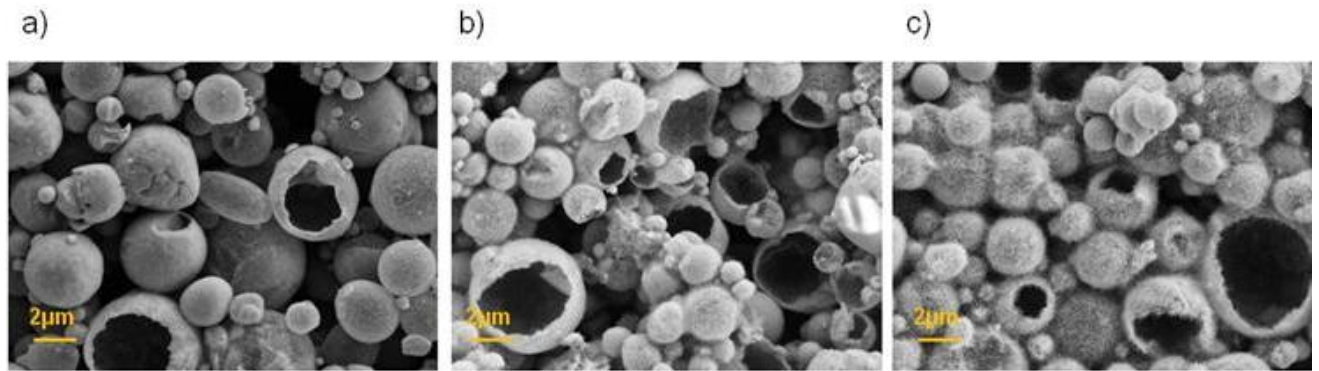


Figura 79: Micrografías obtenidas mediante MEB de la superficie obtenida tras la boroaluminización utilizando partículas de aluminio de (1-20) μm y (a) 0% boro, (b) 10% boro, (c) 20% boro.

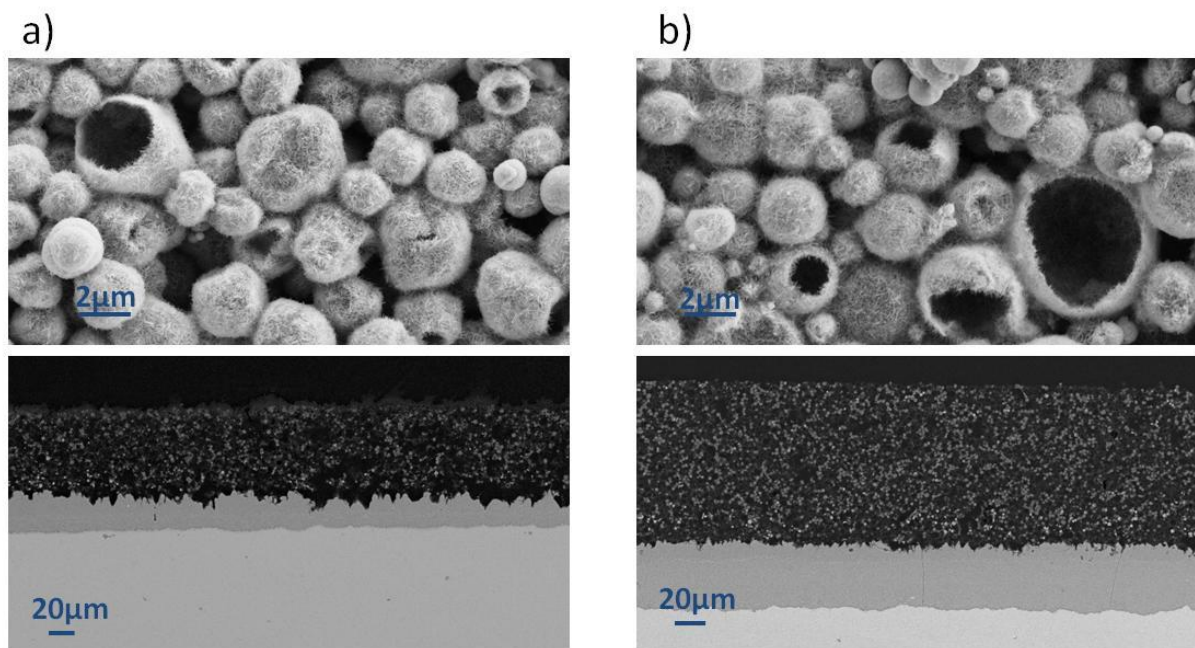


Figura 80: Micrografías obtenidas mediante MEB de la superficie y corte transversal obtenidas tras la boro-aluminización utilizando partículas de aluminio de (a) (3-5) μm y (b) (1-20) μm .

El análisis mediante difracción de rayos X sobre los recubrimientos obtenidos en los que se añade boro a la disolución, proporcionan patrones de difracción como el mostrado en la figura 81. En esta figura se representa de forma conjunta el patrón utilizando 10% de boro (patrón de difracción negro) y el obtenido utilizando el 20% de boro (patrón de difracción rojo). Entre ambos no se observa diferencia alguna. Se identifican $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aluminuros y aluminio metálico remanente en el interior de las partículas.

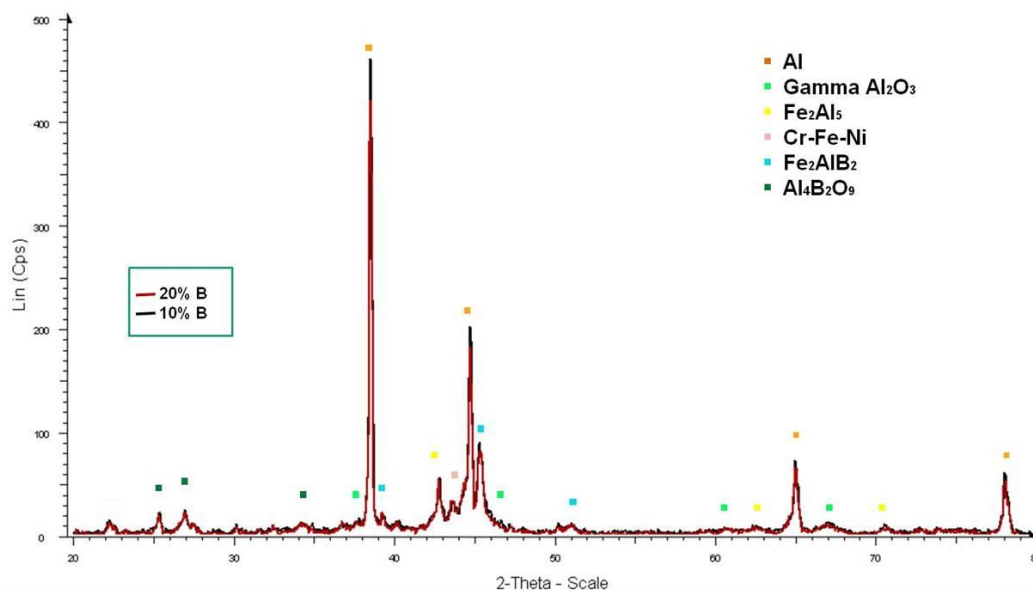


Figura 81: Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre las superficies de los recubrimientos formados con 10% de boro (patrón de difracción representado en negro) y 20% de boro (patrón representado en rojo).

Tras un análisis composicional mediante EDX de la superficie obtenida al formar recubrimientos con boro en su composición, se obtienen los resultados mostrados en la figura 82. Al observar la superficie a través del microscopio electrónico, se distinguen dos tipos de superficie en las partículas esféricas, unas de las cuales presentan un color blanco brillante, correspondiente a una composición principalmente metálica, y otras partículas de superficie oscura, más cerca de cómo aparecen los materiales oxidados al ser observados mediante este tipo de microscopía. Al analizar su composición mediante EDX se confirma que el contenido de aluminio es mayor en las que presentan brillo metálico, reflejando un mayor contenido de aluminio en su interior. Los porcentajes atómicos obtenidos confirman la presencia de borato de aluminio en la superficie de las partículas.

	Al 3-5 μ m+10%B	Al 3-5 μ m+20%B	Al 1-20 μ m+20%B
%At. B / O / Al	15 / 16 / 68	20 / 17 / 63	17 / 20 / 63
	23 / 35 / 40	22 / 37 / 40	23 / 32 / 43

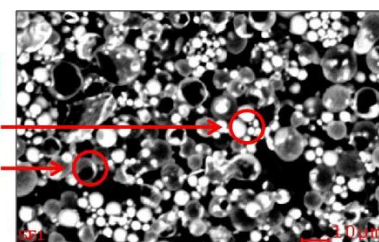


Figura 82: Porcentaje atómico obtenido tras el análisis composicional mediante EDX de las superficies obtenidas tras formar los recubrimientos utilizando diferentes concentraciones de boro en la disolución, así como diferentes tamaños de partícula de aluminio.

Para el análisis de zonas de difusión sobre cortes transversales de aleaciones base hierro, se ha basado el proceso en el análisis por EDX y por mapas de composición. No es posible detectar boro en la zona de difusión mediante ninguna de estas técnicas de que disponemos. El boro es un elemento ligero, difícil de detectar si se encuentra en pequeñas cantidades como es el caso presente. Por ello, no es posible precisar por el momento y con los datos de que se dispone, si hay presencia de boro en la zona de difusión o no.

Las muestras obtenidas con boro sobre inconel 738 dan lugar al desprendimiento de los recubrimientos tras el tratamiento térmico de formación. Las partículas presentan también "whiskers" en la superficie, pero no se obtiene adhesión entre el sustrato y el recubrimiento. El análisis por difracción de rayos X en este caso se muestra en la figura 83. Se identifican las fases γ y α - Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, y los aluminuros de níquel β -NiAl y γ' -Ni₃Al. Al haberse desprendido el recubrimiento del sustrato, éste se encuentra desprotegido y da lugar a la transformación parcial de la fase β en la fase γ' .

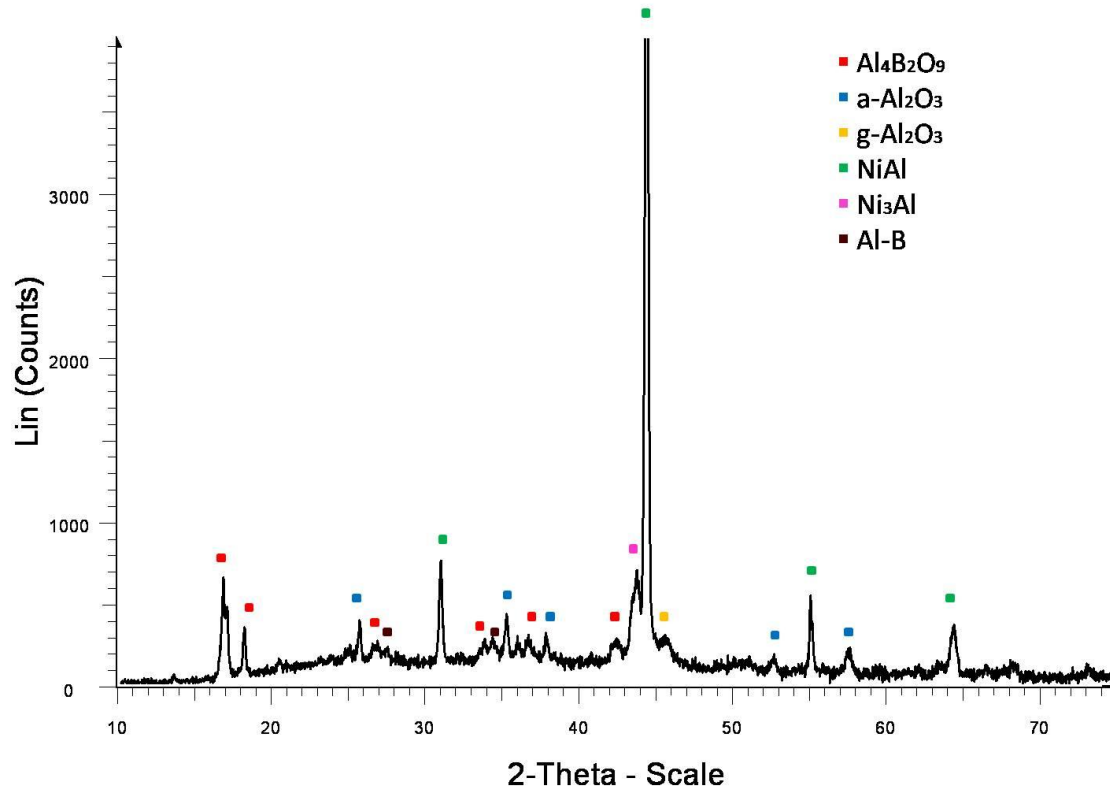


Figura 83: Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre las superficies de los recubrimientos formados con 20% de boro sobre inconel 738.

5.3. Caracterización de los sistemas de protección obtenidos

5.3.1. Exposiciones a alta temperatura

Diferentes series de exposiciones de los sistemas de recubrimientos han sido planteadas en función del sustrato metálico empleado. En todos los casos, se llevó a cabo en primer lugar la manufactura de los recubrimientos, los cuales una vez producidos han sido almacenados hasta el momento de su exposición.

5.3.1.1. *Exposiciones sobre sustrato base níquel*

Las muestras expuestas a alta temperatura en el caso de aleaciones base níquel, son aquellas en las que los recubrimientos formados son, tras su fabricación, adherentes, estables y con zonas de difusión amplias y homogéneas. Sobre éste sustrato metálico, este resultado se obtuvo mediante los recubrimientos resumidos en la tabla 13.

Tabla 13: Recubrimientos expuestos a temperatura para aleación base níquel

Sustrato	Tratamiento térmico	Vehículo líquido	Pulido	Partículas
IN738	275 °C, 30 min.	PEG 400	500 SiC	Al (3-5) μm
	950 °C, 50 h			Al (1-20) μm
				Al (2-3) μm + 5 μm

En el caso de las aleaciones de níquel se han llevado a cabo exposiciones tanto en condiciones isoterma como cíclicas.

5.3.1.1.1. Oxidación isoterma

Los ensayos de oxidación isoterma han sido llevados a cabo a temperaturas de 1050 °C. Los resultados obtenidos se muestran a continuación. Durante las 1000 primeras horas de ensayo, se han observado las muestras tras 100 horas, 500 horas y 1000 horas de exposición. Una vez superadas las primeras 1000 horas, se han extraído muestras para su análisis en intervalos de 1000 horas, aunque se ha llevado a cabo una comprobación visual de las mismas cada 500 horas, hasta alcanzar 5000 horas. Tan sólo las muestras obtenidas tras los recubrimientos aplicados formados por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm han sido capaces de superar el primer ciclo de 1000 horas de exposición. Tanto los recubrimientos dúplex como las partículas con rango de tamaño más reducido (3-5 μm), han resultado en el desprendimiento de la capa de partículas. Al contrario, las muestras obtenidas mediante la mezcla de partículas de rango 1-20 μm presentan adhesión del recubrimiento al metal base tras este período de tiempo. El aspecto de la probeta tras 1000 horas de exposición muestra que la capa se encuentra fuertemente adherida al sustrato metálico (figura 84).



Figura 84: Imagen obtenida mediante estereomicroscopio sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 1000 horas de tratamiento isoterma a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

En comparación con las muestras de las cuales se parte (figura 60), al avanzar el tiempo de exposición la capa de partículas muestra un mayor grado de sinterización y una superficie más lisa y suave. Este resultado queda reflejado en la figura 85. Las agujas o "whiskers" observados tras la manufactura del recubrimiento (figura 60) ya no se observan. Se detecta la superficie rugosa que dejaron, pero ahora las partículas tienen superficies menos angulosas.

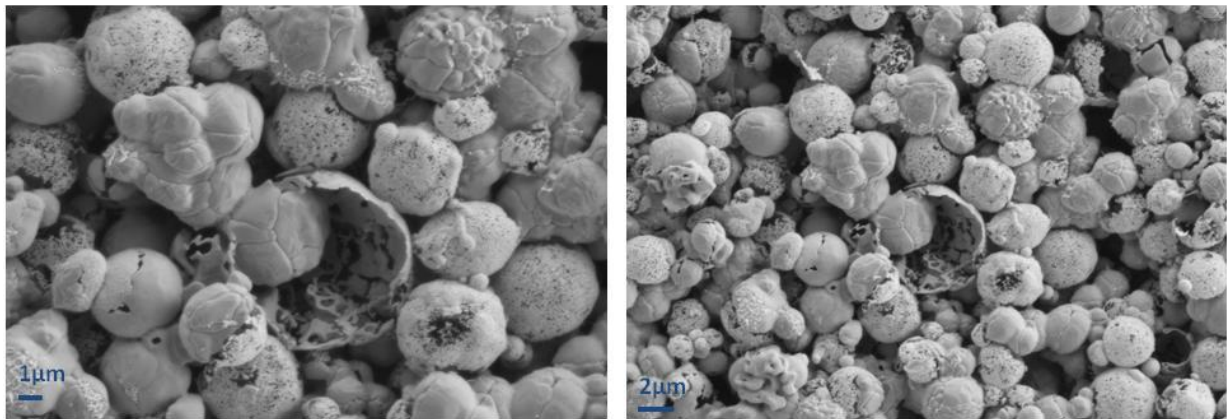


Figura 85: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB de la superficie de una muestra de IN738 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 1000 horas de tratamiento isoterma a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

Mediante análisis por difracción de rayos X de la superficie del material tras las diferentes etapas de exposición, se detectan los diferentes óxidos formados (figura 86). Después del tratamiento térmico de manufactura del recubrimiento se encuentra formado por las fases α , γ y θ - Al_2O_3 , así como el aluminuro NiAl (figura 61). Tras mil horas de exposición se detecta la formación de la espinela NiAl_2O_4 , así como la fase NiAl_3 . Tras 2000 horas de exposición comienza a formarse de forma incipiente TiO_2 , cuyas señales se vuelven claramente identificables a partir de las 3000 horas de exposición.

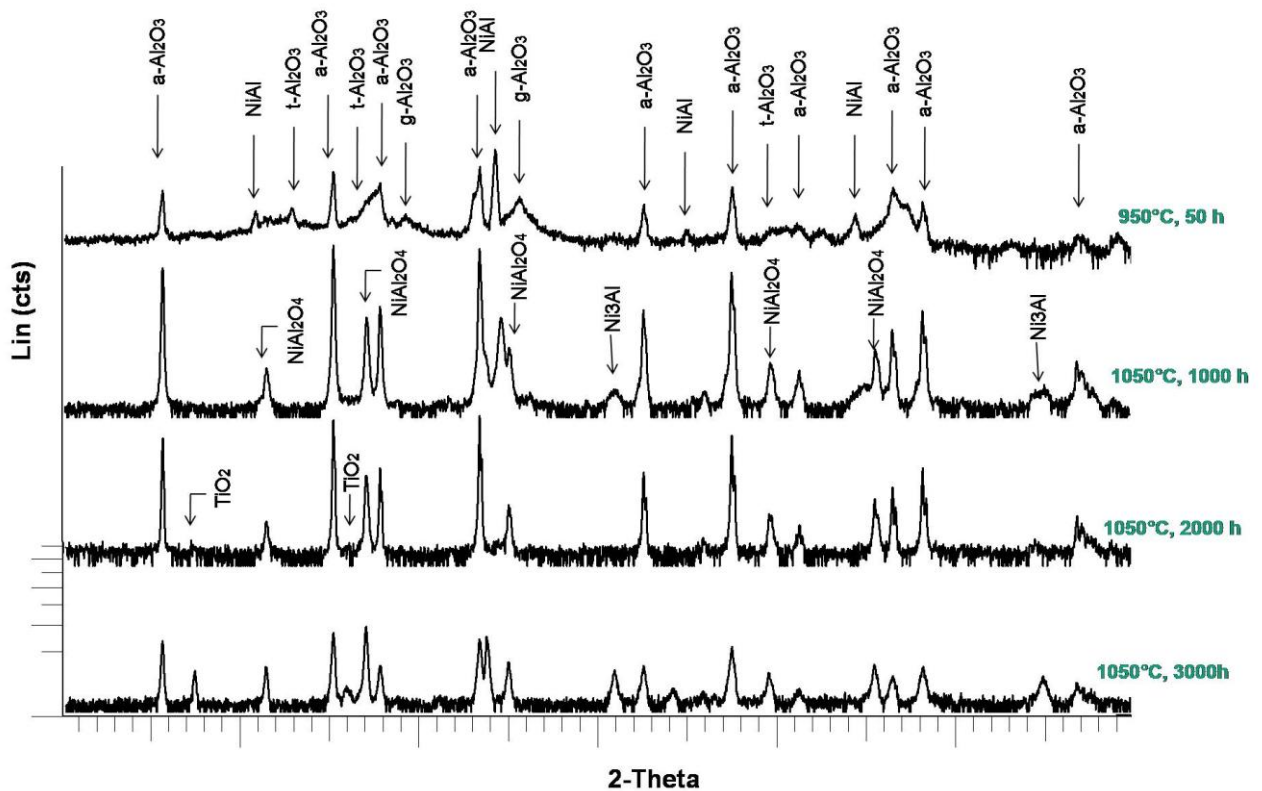


Figura 86: Patrones de difracción obtenidos al inicio del proceso, tras 1000 horas, 2000 horas y 3000 horas sobre las superficies de los recubrimientos formados sobre IN738 mediante partículas de aluminio en el rango 1-20 μm , tras su exposición a ensayo isoterma a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

El análisis del corte transversal confirma que el recubrimiento tras 1000 horas de exposición está fuertemente adherido al sustrato metálico, como se observa en la figura 87. Se ha modificado el contraste en esta imagen, de forma que resulte posible ver tanto la zona de difusión (figura 87 b) cómo la capa de partículas depositada sobre el metal base (figura 87 a).

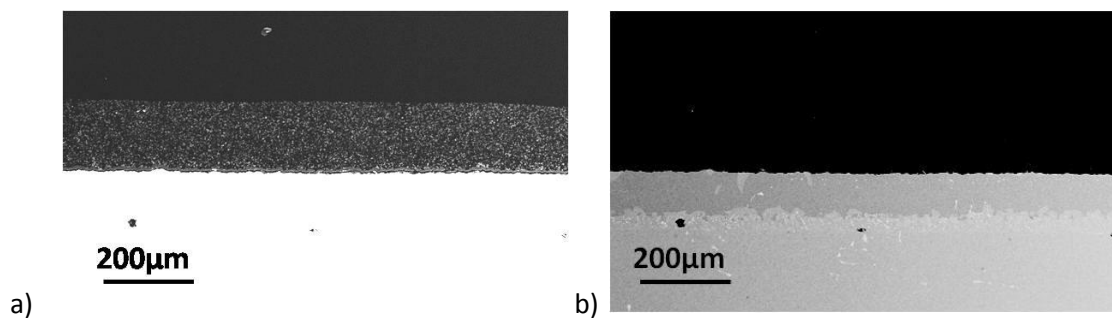


Figura 87: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB del corte transversal de una muestra de IN738 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 1000 horas de tratamiento isoterma a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

Al incrementar el tiempo de exposición, la capa de partículas se mantiene adherida al sustrato. Pero la composición de las capas se va modificando a medida que aumenta el tiempo de exposición, como se comprueba en los mapas de composición realizados sobre las muestras tomadas a diferentes tiempos de exposición. Algunos de ellos se muestran en la

figura 88. A medida que el tiempo de exposición avanza, la estructura de la zona de difusión se hace menos homogénea. Al inicio del proceso, se observa una zona de difusión rica en aluminio, níquel, cobalto y cromo, ancha y homogénea, así como una fina capa rica en cromo formada entre la zona de difusión y el metal base (figura 88 a). A medida que el tiempo de exposición avanza, el contenido en aluminio, va disminuyendo, aunque tras 2000 horas de proceso es todavía visible. El contenido en níquel de la zona de difusión va aumentando, y la región con alta concentración en cromo situada entre el metal base y la capa de difusión pierde la regularidad que presentaba al inicio, estando finalmente formada por aglomerados de precipitados de cromo. En cualquier caso, una vez formada esta barrera de precipitados de cromo se mantiene, limitando y marcando la posición de la zona de difusión (figura 88 b, c).

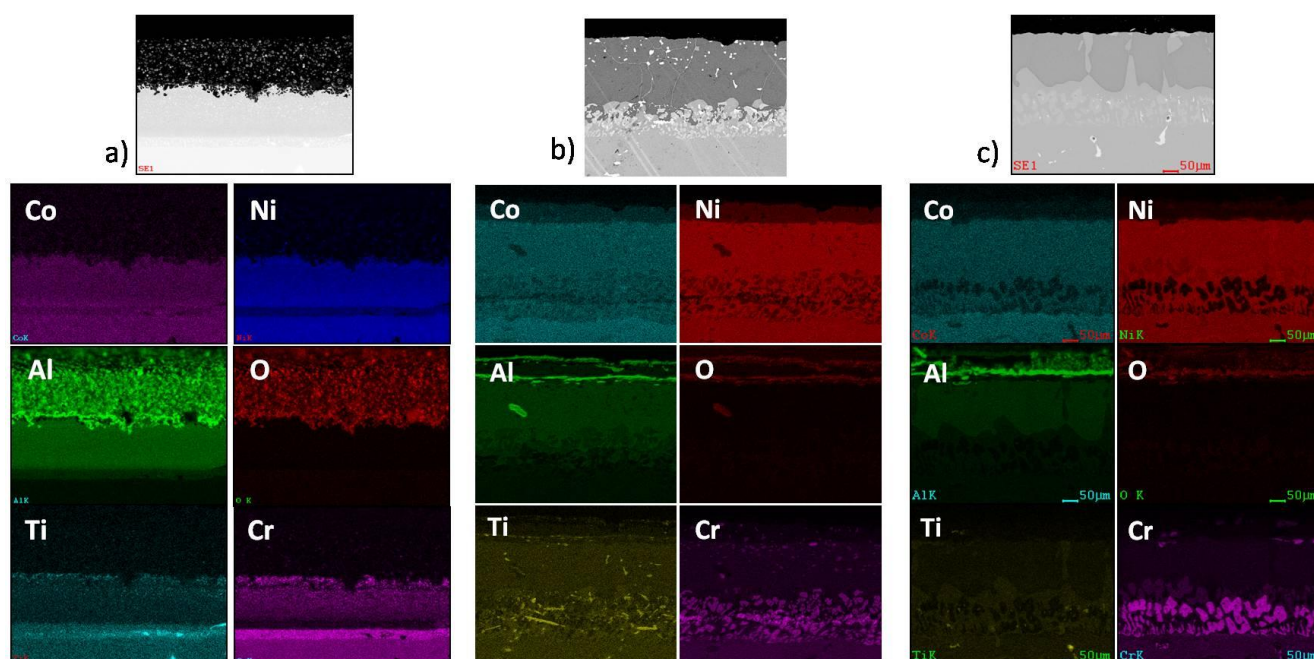


Figura 88: Mapas de composición realizados sobre los cortes transversales de las muestras obtenidas tras el recubrimiento de IN738 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm , (a) Tras someterse a tratamiento térmico de formación del recubrimiento, 950 °C 50 horas; (b) Tras 1000 horas de exposición a ensayo isoterma, 1050 °C; (c) Tras 2000 horas de exposición a ensayo isoterma, 1050 °C.

La capa de partículas continúa adherida al sustrato tras 3000 horas de exposición. Sin embargo, durante el proceso de preparación de los cortes transversales de las muestras expuestas, la capa de partículas se separa del metal base debido a la penetración de la resina (figura 89). Con el tiempo, se van distinguiendo en la capa de difusión zonas de diferente tonalidad; según el tiempo de exposición avanza, se observa mayor área ocupada por estructuras de tonalidad más clara. Los análisis lineales de composición realizados sobre las probetas tras tiempos de exposición más largos, atravesando las zonas más claras y las más oscuras de la capa de difusión, se muestran en la figura 90.

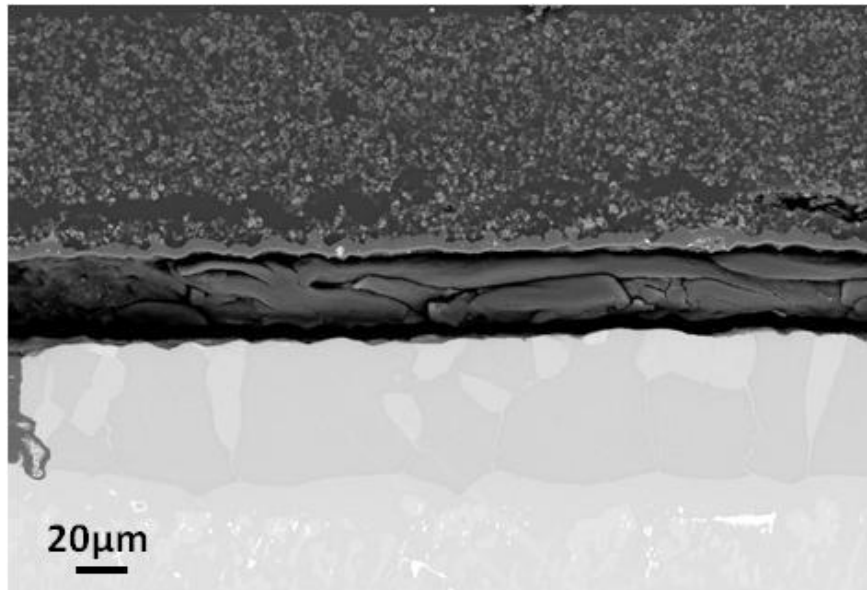


Figura 89: Micrografía del corte transversal de un recubrimiento obtenido a partir de partículas de aluminio de 1-20 μm sobre IN738, tras 3000 horas de exposición a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

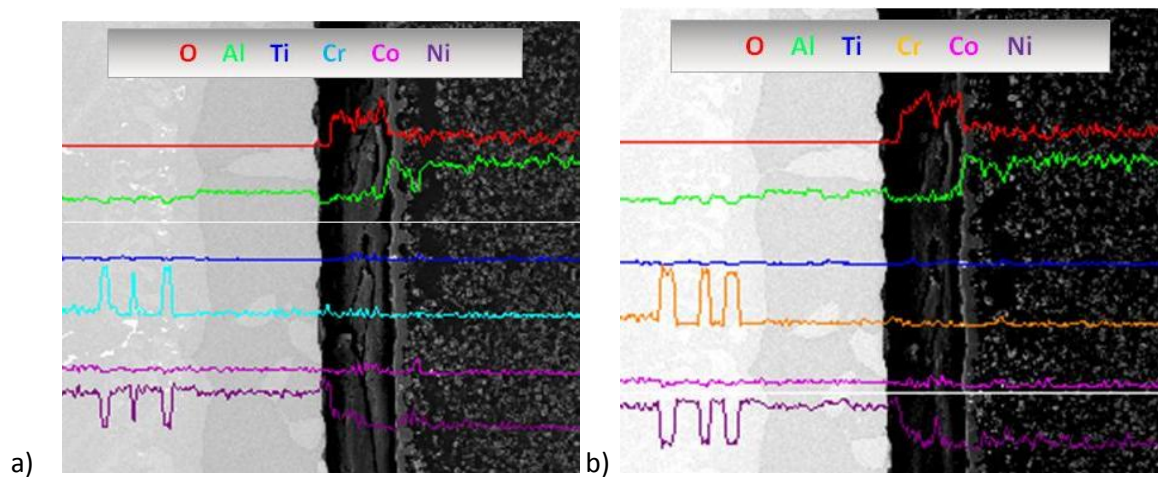


Figura 90: Análisis lineal de composición llevado a cabo sobre el corte transversal de un recubrimiento formado sobre IN738 con partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm , tras 3000 horas de exposición isoterma frente a 1050 $^{\circ}\text{C}$, a lo largo de dos regiones diferentes de la muestra.

A 4500 horas la capa de partículas está débilmente adherida al sustrato, la muestra cómo en los bordes de la probeta comienza a desprenderse el recubrimiento (figura 91).

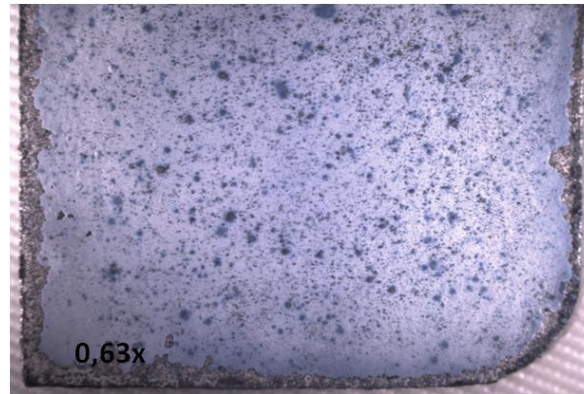


Figura 91: Imagen obtenida mediante estereomicroscopio sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 4500 horas de tratamiento isoterma a 1050 °C

5.3.1.1.2. Oxidación cíclica

Los ensayos de oxidación cíclica han tenido lugar a temperaturas de 1080 °C, en ciclos de 24 horas (23 horas de exposición en el interior del horno, 1 hora a temperatura ambiente) hasta 1000 horas. Han sido llevados a cabo únicamente sobre las muestras que han demostrado ser capaces de superar las primeras 1000 horas de tratamiento isoterma. Éstas fueron las obtenidas mediante recubrimientos de partículas en el rango de tamaño comprendido entre 1-20 μm . Tras mil horas de tratamiento la capa de partículas todavía presenta adhesión al sustrato, como se muestra en la figura 92. En la figura 92 es posible también ver la cantidad de desperdicios procedentes de las partes cerámicas que forman el aislamiento del horno y que se han depositado sobre la muestra.



Figura 92: Imagen obtenida mediante estereomicroscopio sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 1000 horas de tratamiento cíclico a 1080 °C.

El análisis de la superficie de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido (figura 93) muestra un cambio con respecto a la estructura acicular que tras la manufactura de los recubrimientos se formaba en la superficie de las partículas (figura 60).

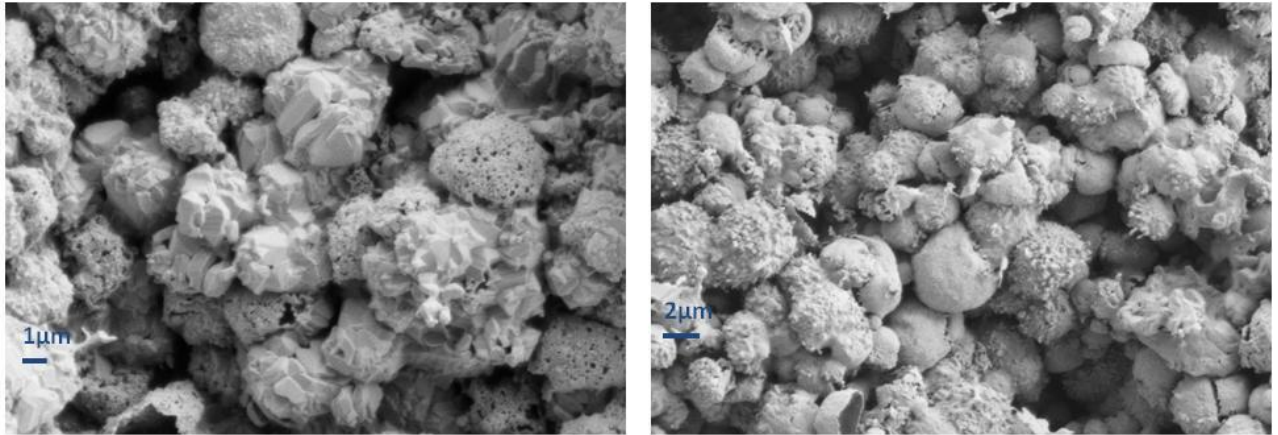


Figura 93: Micrografías a diferentes aumentos obtenidas mediante MEB de la superficie de una muestra de IN738 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 µm, tras 1000 horas de tratamiento cíclico a 1080 °C.

Tras el análisis mediante difracción de rayos X de la superficie del material se identifican las fases α -Al₂O₃, óxido de titanio, aluminuro de níquel y una espinela de níquel y cobalto (figura 94).

Para permitir tras estas medidas la localización de las especies en el sistema de recubrimiento, se muestran los mapas de composición de las muestras (figura 95). Se observa una zona de difusión cuyo límite está marcado por una zona de precipitados de cromo.

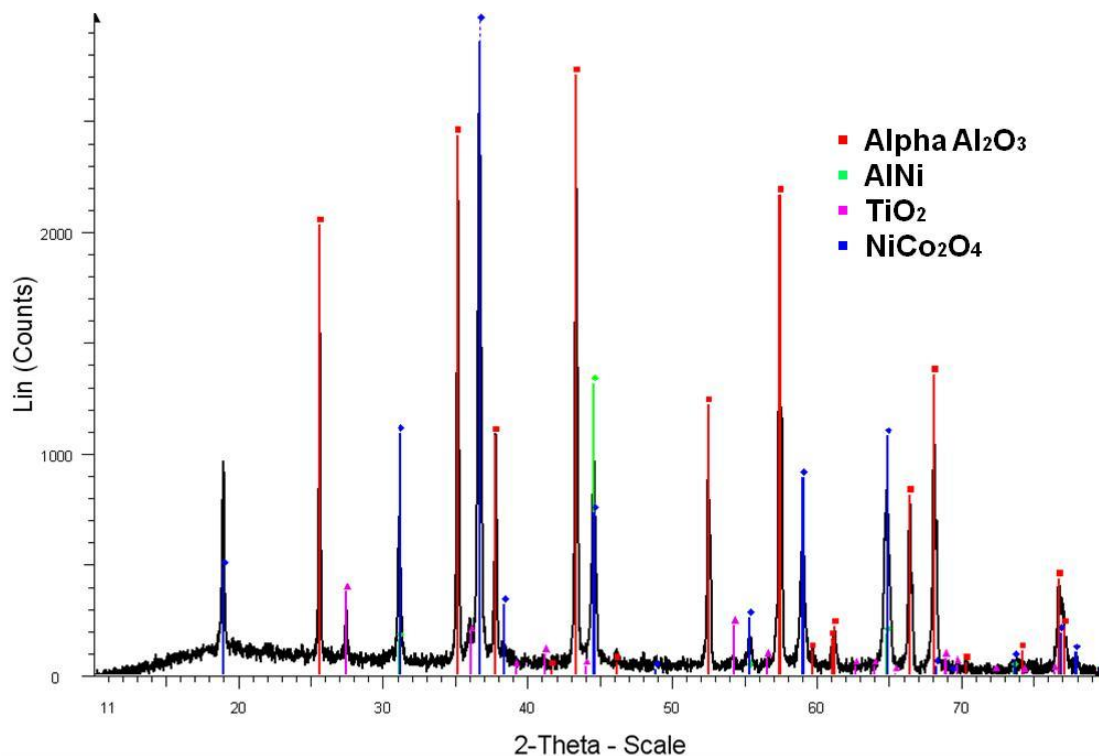


Figura 94: Patrón de difracción obtenido sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 µm, tras 1000 horas de tratamiento cíclico a 1080°C.

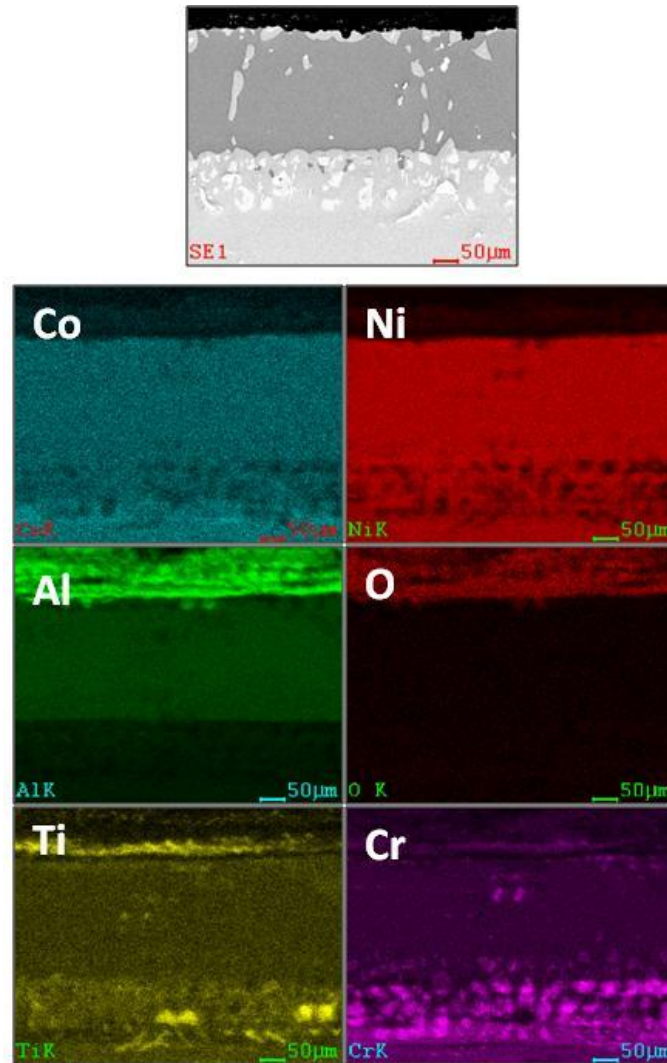


Figura 95: Mapas de composición realizados sobre los cortes transversales de las muestras obtenidas tras el recubrimiento de IN738 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras someterse a tratamiento cíclico a 1080 $^{\circ}\text{C}$ durante 1000 horas.

A diferencia de los ensayos isoterms, en este caso se detecta una capa fina sobre el sustrato metálico con mayor contenido en titanio, indicando que en ensayos cíclicos el óxido de titanio se desarrolla más rápidamente sobre la superficie metálica.

5.3.1.2. Exposición IN738: Total Vs parcial

Para comprobar el efecto de barrera térmica que los recubrimientos tienen sobre el sustrato metálico, probetas recubiertas han sido sometidas a 300 horas de exposición a 1000 $^{\circ}\text{C}$. En un caso han sido sometidas a temperatura de forma total, en horno de mufla en ensayo cíclico, y en el segundo caso se han simulado las condiciones de una turbina de gas en las que la temperatura se ha aplicado tan sólo por el lado recubierto mientras que la cara opuesta se ha refrigerado por flujo de aire. Esta última medida se ha llevado a cabo en el epiradiador definido en el capítulo de técnicas experimentales.

Cuando la temperatura ha sido aplicada sobre toda la probeta, se observa ya tras 300 horas una degradación de la microestructura (figura 96), y la formación de una capa de óxido de titanio superficial sobre la superficie metálica (figura 97).

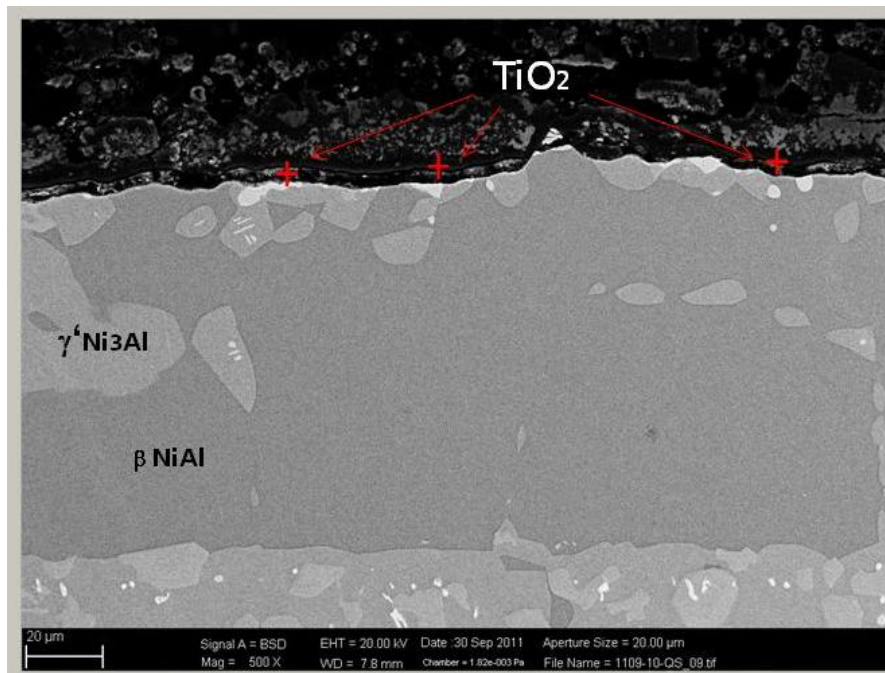


Figura 96: Micrografía de corte transversal obtenida mediante MEB de una muestra de IN738 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 300 horas de tratamiento cíclico a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Identificación de elementos obtenida mediante EDX.

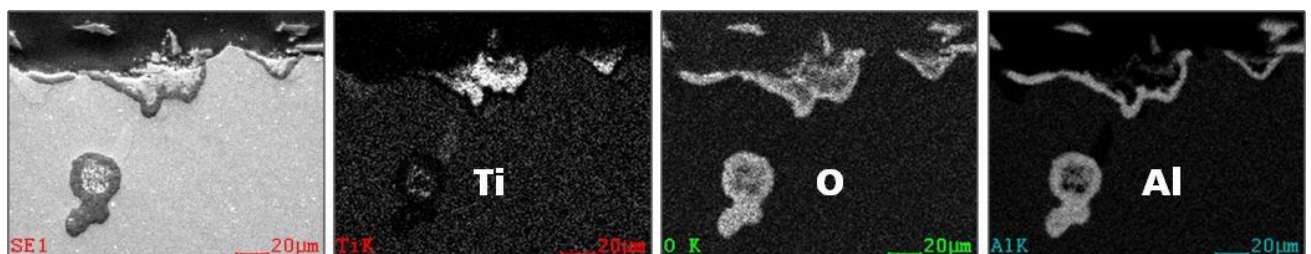


Figura 97: Mapas de composición realizados sobre el corte transversal de la muestra obtenida tras el recubrimiento de IN738 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm , sometido a tratamiento cíclico a 1000 $^{\circ}\text{C}$ durante 300 horas

El análisis por rayos X confirma que tras el tratamiento térmico sólo hay presencia de α alúmina, y confirma la presencia de óxido de titanio (figura 98).

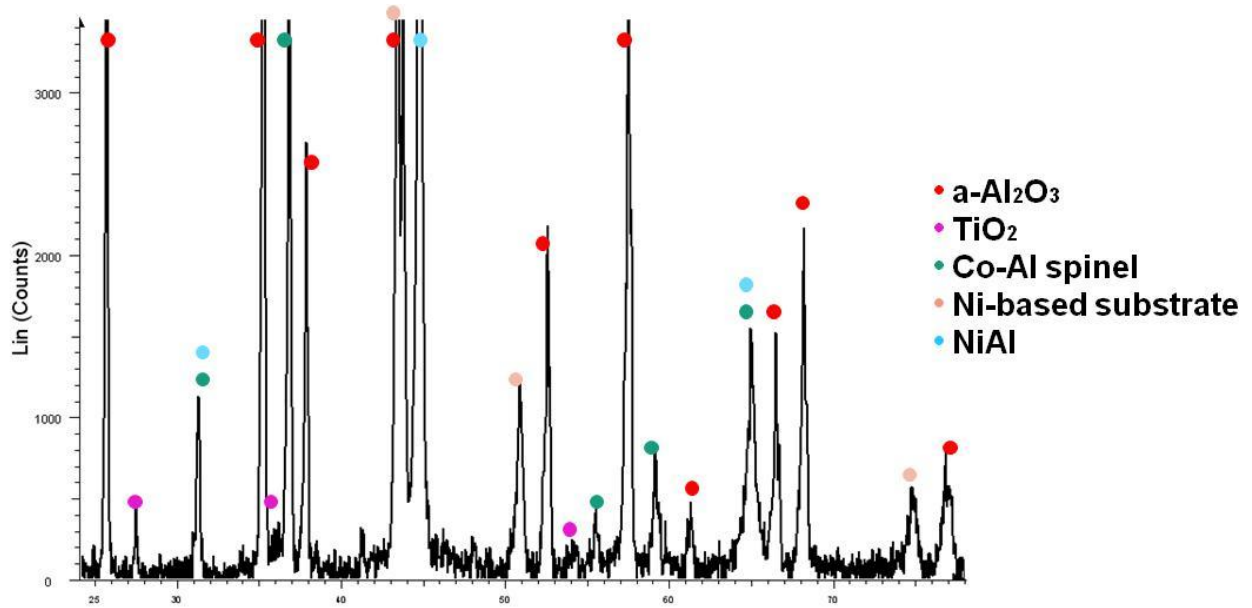


Figura 98: Patrón de difracción obtenido sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 300 horas de tratamiento cíclico a 1000°C.

Cuando la exposición a alta temperatura se ha realizado tan sólo por el lado recubierto de la muestra, el resultado obtenido varía. La capa de partículas protege al material, observándose que en este caso la microestructura del sustrato se mantiene tras 300 horas de exposición (figura 99), y no se detecta la presencia de óxido de titanio superficial (figura 100). La aglomeración y crecimiento de los precipitados de fase NiAl se evita de este modo.

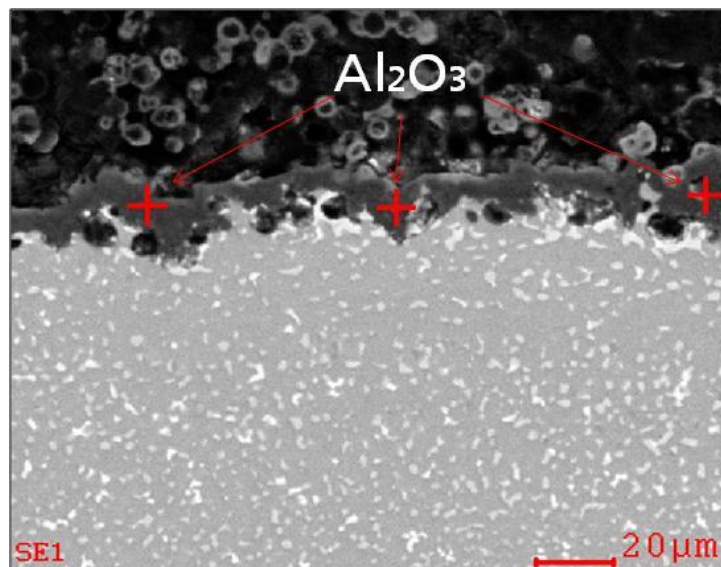


Figura 99: Micrografía de corte transversal obtenida mediante MEB de una muestra de IN738 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 300 horas de tratamiento en epi-radiador a 1000 °C. Identificación de elementos obtenida mediante EDX.

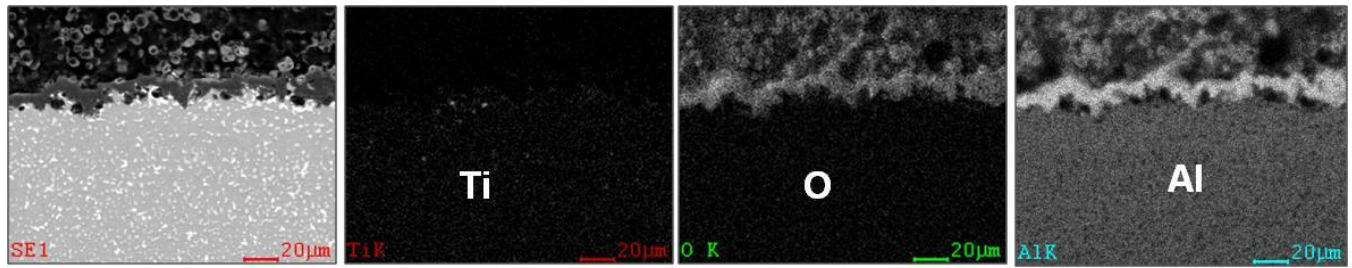


Figura 100: Mapas de composición realizados sobre el corte transversal de la muestra obtenida tras el recubrimiento de IN738 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm , sometido a tratamiento en epiradiador a 1000 °C durante 300 horas

El análisis por difracción de esta probeta confirma que no hay formación de óxido de titanio en este caso, y muestra que tras la exposición a esta temperatura aún hay presencia de las fases θ y γ de la alúmina.

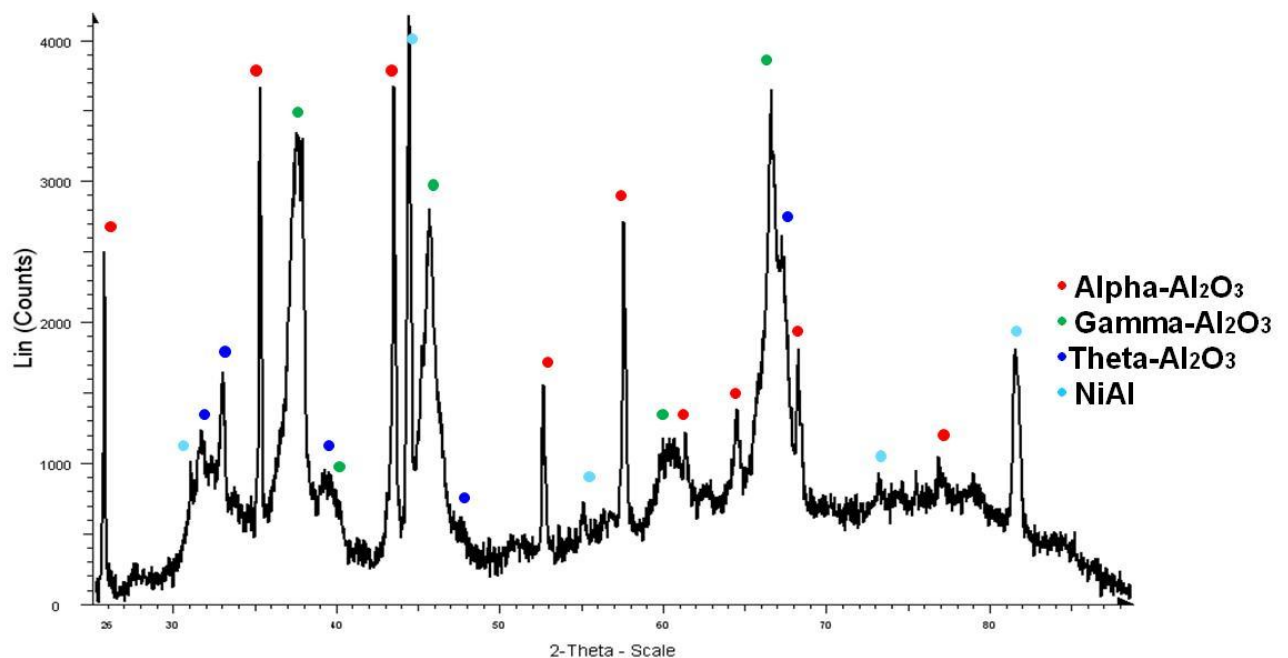


Figura 101: Patrón de difracción obtenido sobre una muestra de IN738 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm , tras 300 horas de tratamiento en epiradiador a 1000°C.

5.3.1.3. Exposiciones sobre sustrato base hierro

Los ensayos llevados a cabo sobre aleación base hierro han sido llevados a cabo en condiciones isotermas de operación, a temperaturas de 600 °C. En este caso, las muestras expuestas a temperatura son aquellas que dan lugar, tras el proceso de manufactura, a capas adherentes y con amplias zonas de difusión.

Estas se resumen en la tabla 14.

Tabla 14: Recubrimientos expuestos a temperatura para aleación base hierro

Sustrato	Tratamiento térmico	Vehículo líquido	Pulido	Partículas
321 ss	275 °C, 30 min 650 °C, 5 h	PEG 400	500 SiC	Al (1-20) μm
				Al (3-5) μm
				Al (2-3) μm + 5 μm
				Al (1-20) μm + 20%B
				Al (3-5) μm + 20%B

Durante las primeras 1000 horas se han extraído muestras para su análisis tras 100, 500 y 1000 horas. Tras este proceso se extrajeron probetas cada 1000 horas, además de realizarse una comprobación visual del estado de las probetas cada 500 horas. Tras las primeras 1000 horas de exposición, tan sólo las probetas recubiertas mediante polvo de aluminio de rango de tamaño comprendido entre 1-20 μm con un 20% de boro en su composición, son capaces de mantenerse adheridas al sustrato metálico. El resto de los recubrimientos se han retirado de la experimentación ya que no pasan el requisito de proporcionar un recubrimiento adherente que se mantenga durante largos periodos sobre el sustrato metálico. Estas muestras en las que los recubrimientos se han desprendido del sustrato han sido sometidas a análisis mediante difracción de rayos X con la intención de determinar, cuando sea posible, el motivo por el cual la capa de partículas se desprende del sustrato cuando no se añade boro en su composición. Los resultados pueden verse en la siguientes figuras. Cuando las probetas han sido recubiertas con un 20% de boro es posible identificar $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ y las fases FeAl y Fe_2Al_5 (figura 104). Cuando las muestras han sido obtenidas sin añadir boro, se detectan las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , FeAl_3 y FeAl (figura 102, figura 103)

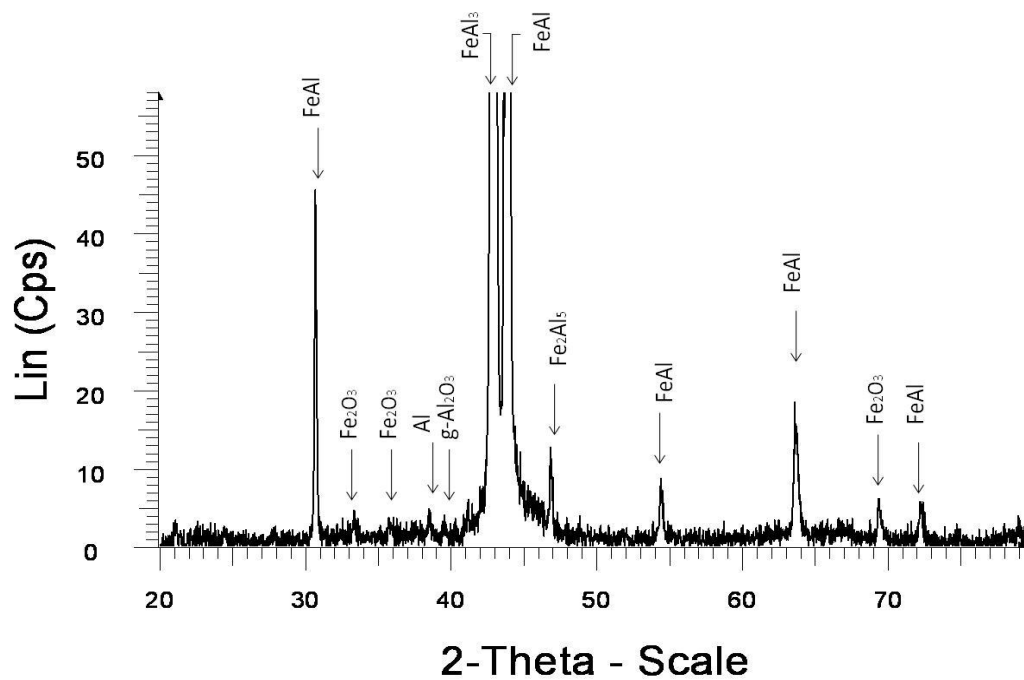


Figura 102: Patrón de difracción obtenido tras el análisis de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm , tras 1000 horas de exposición isoterma a 600°C.

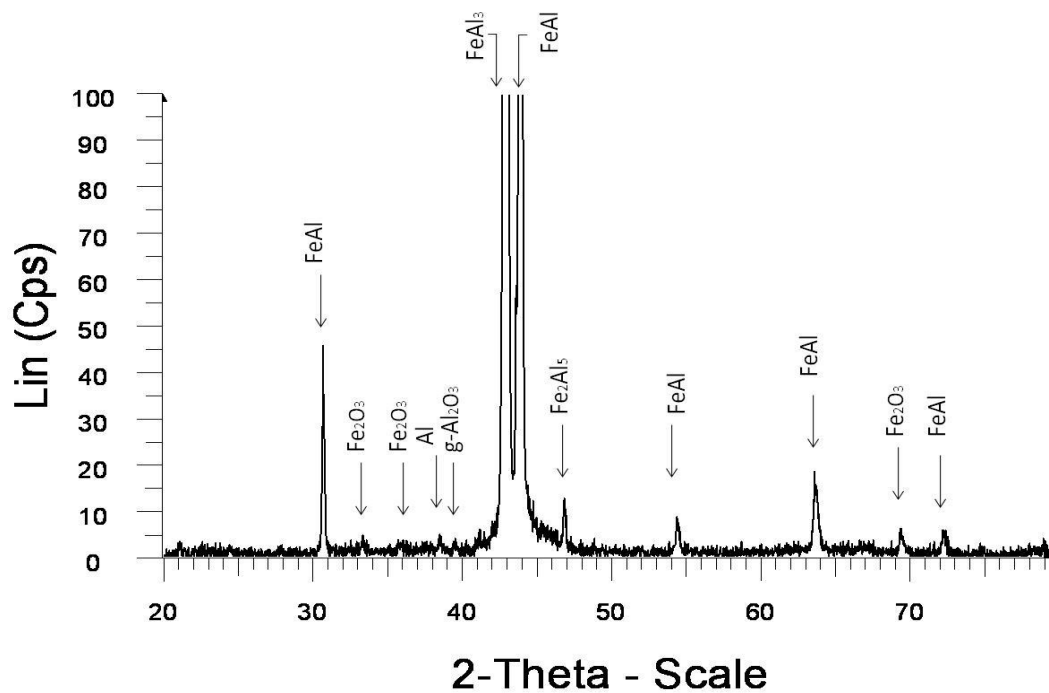


Figura 103: Patrón de difracción obtenido tras el análisis de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de aluminio de tamaño 3-5 μm , tras 1000 horas de exposición isoterma a 600°C.

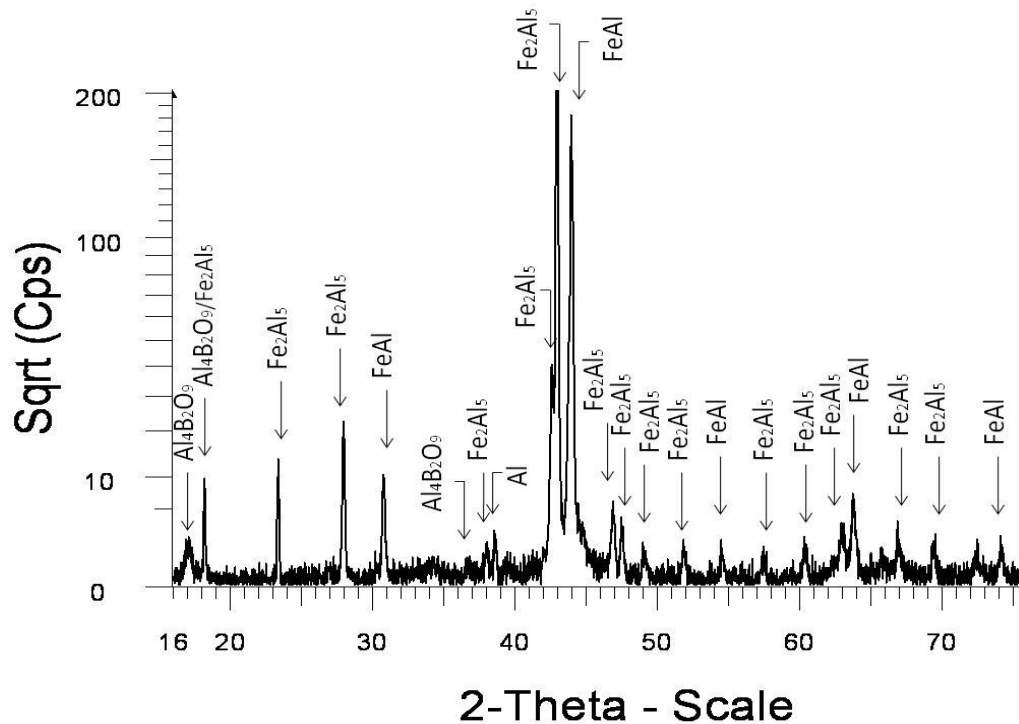


Figura 104: Patrón de difracción obtenido tras el análisis de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de aluminio de tamaño 3-5 μm y un 20% de boro, tras 1000 horas de exposición isoterma a 600°C.

Las exposiciones a mayores tiempos llevadas a cabo sobre las probetas recubiertas mediante mezcla de aluminio de tamaño entre 1-20 μm y 20% de boro, muestran una fuerte adhesión al sustrato incluso tras largos periodos de exposición (figura 105, figura 106, figura 112).



Figura 105: Microscopía óptica sobre una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm en combinación con un 20% de boro, tras 1000 horas de tratamiento isoterma a 600°C.



Figura 106: Microscopía óptica sobre una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm en combinación con un 20% de boro, tras 4500 horas de tratamiento isoterma a 600°C.

La nueva estructura recubierta por estructuras aciculares encontrada tras la formación de los recubrimientos cuando se añade un 20% de boro, se mantiene tras las exposiciones a largos plazos y no hay variación en el grado de sinterización (figura 107, figura 108, figura 109).

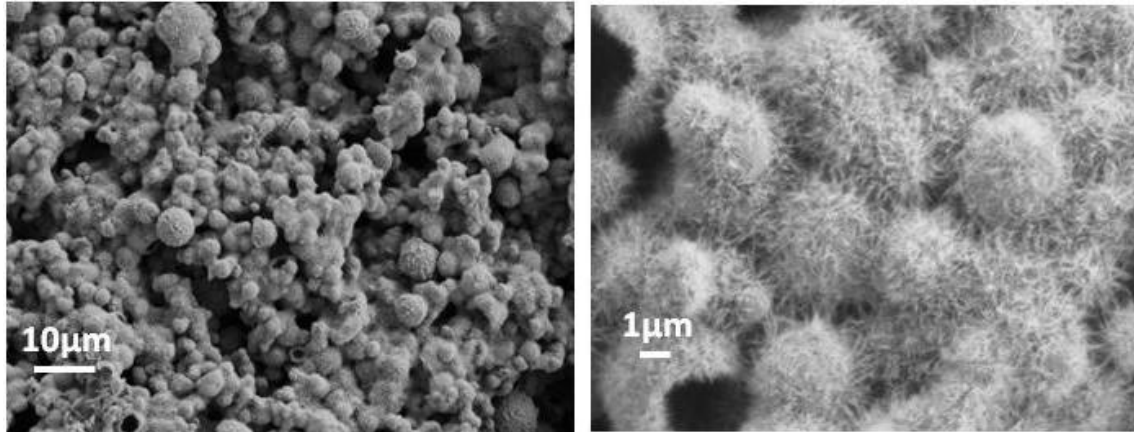


Figura 107: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB de la superficie de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, tras 1000 horas de tratamiento cíclico a 600 $^{\circ}\text{C}$.

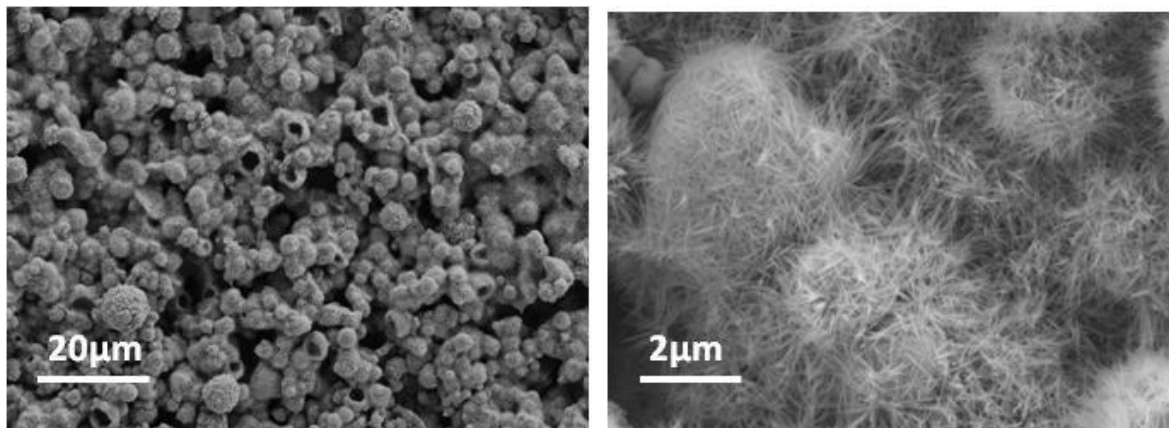


Figura 108: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB de la superficie de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, tras 2000 horas de tratamiento cíclico a 600 $^{\circ}\text{C}$.

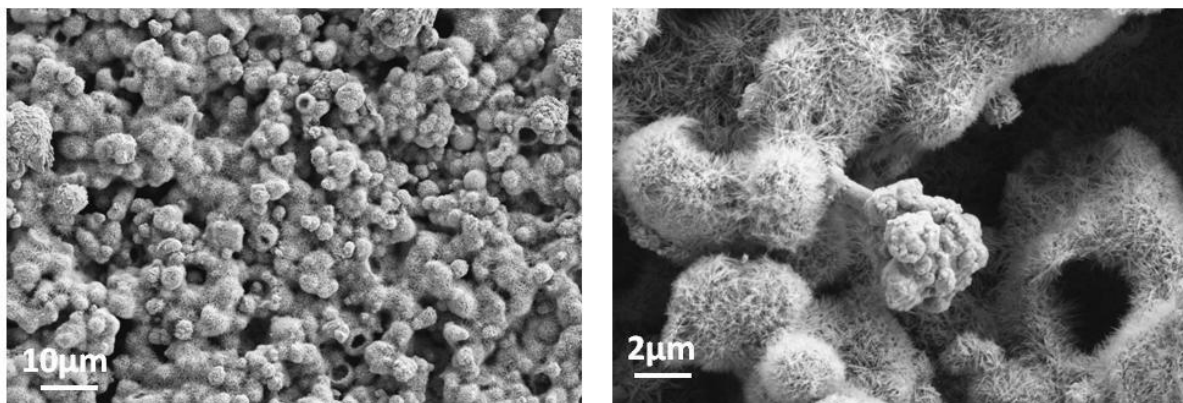


Figura 109: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB de la superficie de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, tras 4500 horas de tratamiento cíclico a 600 $^{\circ}\text{C}$.

Los análisis por difracción de rayos X de los recubrimientos formados por partículas de aluminio multi-tamaño (1-20 μm) según el tiempo de exposición avanza, presentan un aspecto sin cambios. Desde el inicio del proceso se identifican la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aluminuros de hierro, borato de aluminio y aluminio remanente en las partículas (figura 110). La intensidad de los picos varía entre un diagrama y otro, lo cual puede ser debido a que las especies se van consumiendo o a que el espesor de los recubrimientos varía ligeramente en cada caso.

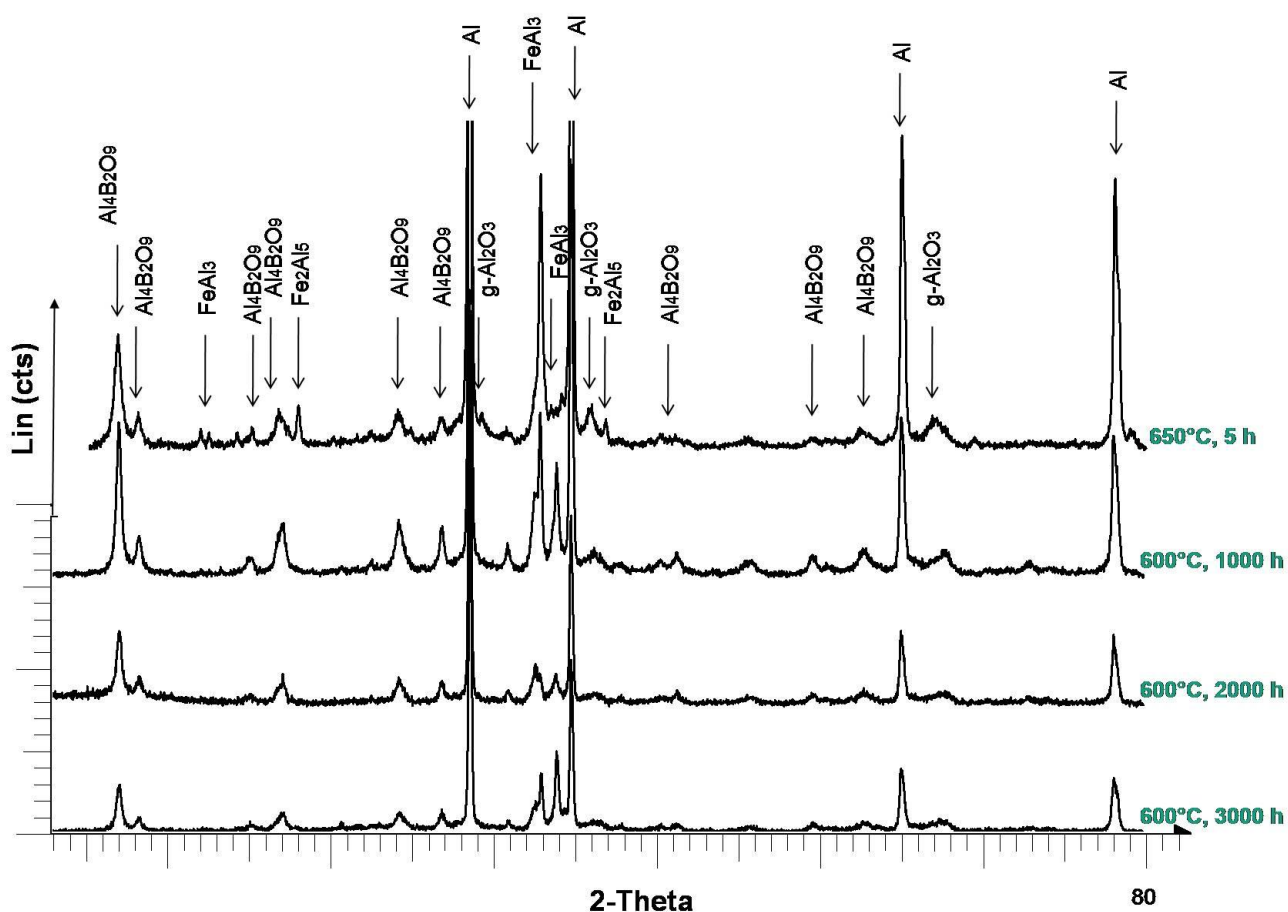


Figura 110: Patrones de difracción obtenidos al inicio del proceso, tras 1000 horas, 2000 horas y 3000 horas sobre las superficies de los recubrimientos formados sobre aleación 321 mediante partículas de aluminio en el rango 1-20 μm con un 20% de boro, tras su exposición a ensayo isoterma a 600 °C.

El análisis del corte transversal confirma que las partículas se encuentran adheridas al sustrato, en contacto directo, siendo observable la zona de difusión incluso tras largos periodos de exposición.

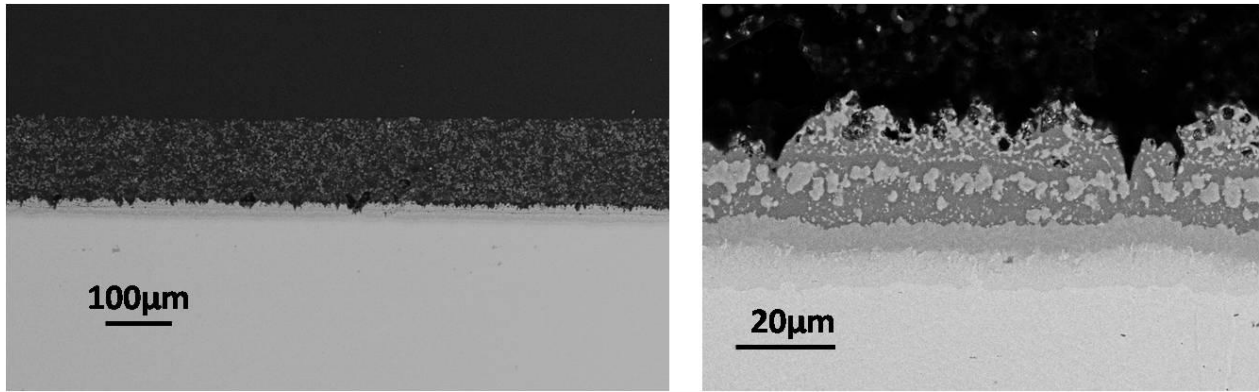


Figura 111: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB del corte transversal de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, tras 1000 horas de tratamiento isoterma a 600 °C.

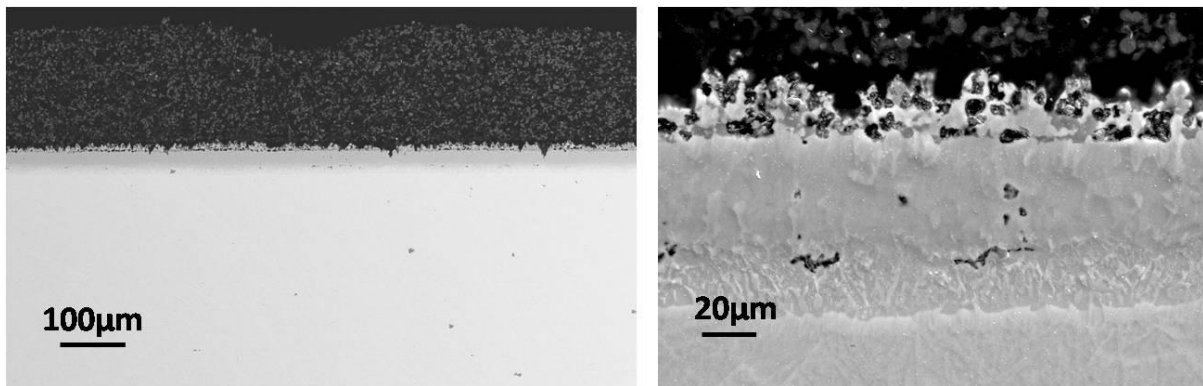


Figura 112: Micrografías a diferentes aumentos obtenidos mediante MEB del corte transversal de una muestra de aleación 321 recubierta por partículas de Al con tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, tras 4500 horas de tratamiento isoterma a 600 °C.

Los mapas de composición realizados sobre las diferentes muestras revelan que la capa de difusión se mantiene estable a medida que avanza el tiempo de exposición, sin verse modificada en gran medida. En la región en la que la zona de difusión termina se detecta una fina capa de precipitados de níquel, así como una capa de precipitados de cromo, las cuales limitan o marcan la región ocupada por la zona de difusión (figura 113).

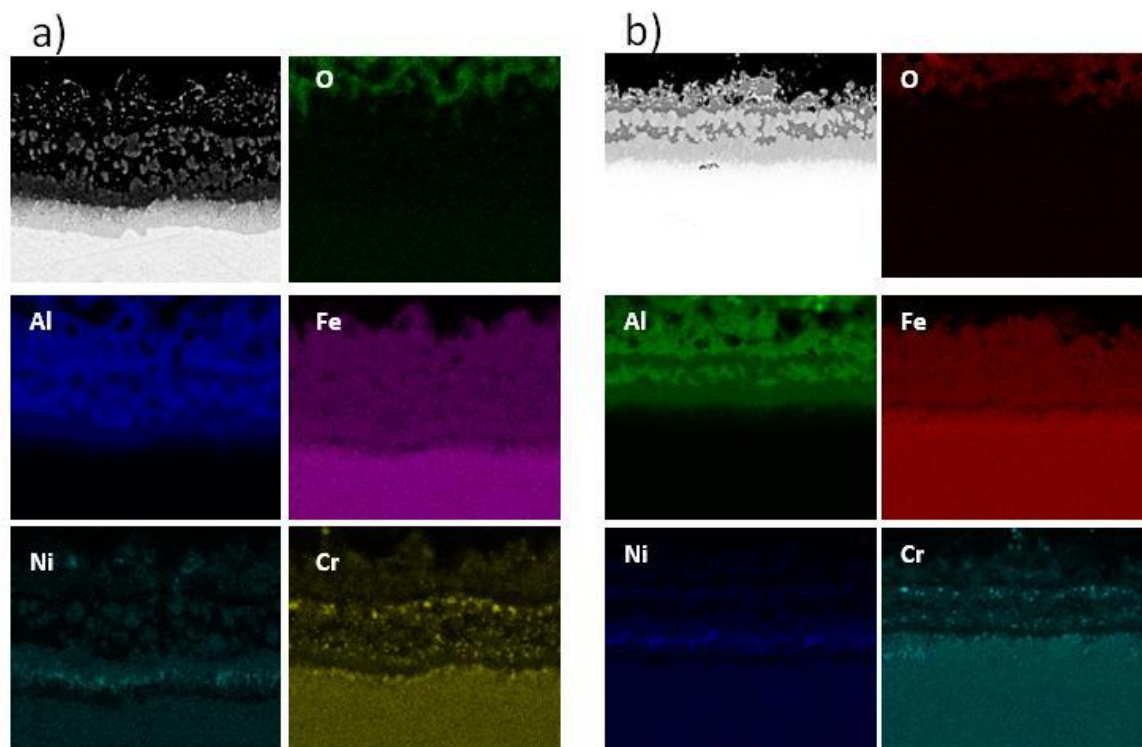


Figura 113: Mapas de composición realizados sobre los cortes transversales de las muestras obtenidas tras el recubrimiento de aleación 321 mediante partículas de tamaño comprendido entre 1-20 μm + 20% B, (a) Tras 1000 horas de exposición a ensayo isoterma, 600 °C; (b) Tras 2000 horas de exposición a ensayo isoterma, 600 °C.

5.3.2. Ensayos de dureza

Los valores de dureza de la capa de difusión han sido determinados mediante secuencias de medida de la microdureza a través del corte transversal de las probetas sobre las zonas de difusión obtenidas durante el tratamiento térmico. El valor de dureza de los diferentes intermetálicos de aluminio formados depende de su concentración de aluminio, por lo que en los diferentes casos se presenta el valor de la dureza obtenido en comparación con la concentración de aluminio obtenida mediante EDX. La aparición invariable de zonas ricas en precipitados de cromo puede dar lugar también a cambios en los valores de dureza, por lo que el contenido en cromo también se incluye.

5.3.2.1. Ensayos de dureza en recubrimientos formados sobre base níquel

Los resultados obtenidos a partir de estas medidas llevadas a cabo sobre las zonas de difusión de los recubrimientos obtenidos formados sobre aleación base níquel mediante partículas de aluminio en el rango de tamaño entre 1-20 μm se presentan a continuación. En general, la dureza aumenta con la concentración de aluminio. Hay un máximo de dureza también en la zona en la que se detecta la presencia de una mayor concentración de precipitados de cromo (figura 114).

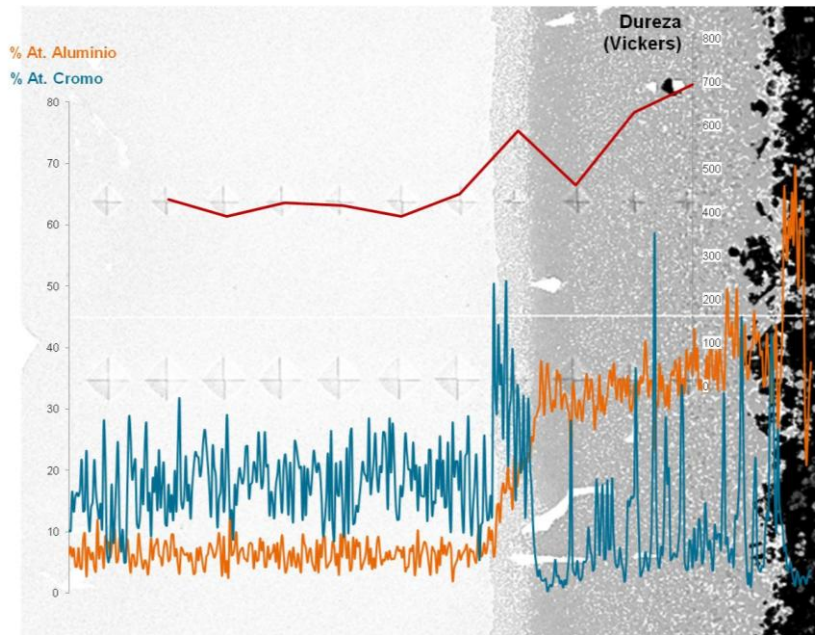


Figura 114: Representación de la concentración de cromo y aluminio obtenida a partir del análisis lineal de la composición junto al valor de la microdureza Vickers obtenido por indentación con 0,05 Kg, medidos sobre un recubrimiento de aluminio (1-20) μm sobre IN738 tras el tratamiento térmico de formación, 950 °C 50 h.

La dureza de la zona de difusión medida sobre el recubrimiento tras su formación a 950°C durante 50 horas (figura 114) es de alrededor de 700 HV (0,05 Kg) en la región más externa de la zona de difusión, disminuyendo hasta aproximadamente 400 HV al medir en el material base. En el caso de medir la dureza de la zona de difusión en recubrimientos expuestos 2000 horas a 1050 °C, se registra un valor de la dureza ligeramente inferior (figura 115), de alrededor de 600 HV, que también disminuye gradualmente al avanzar hacia el sustrato metálico.

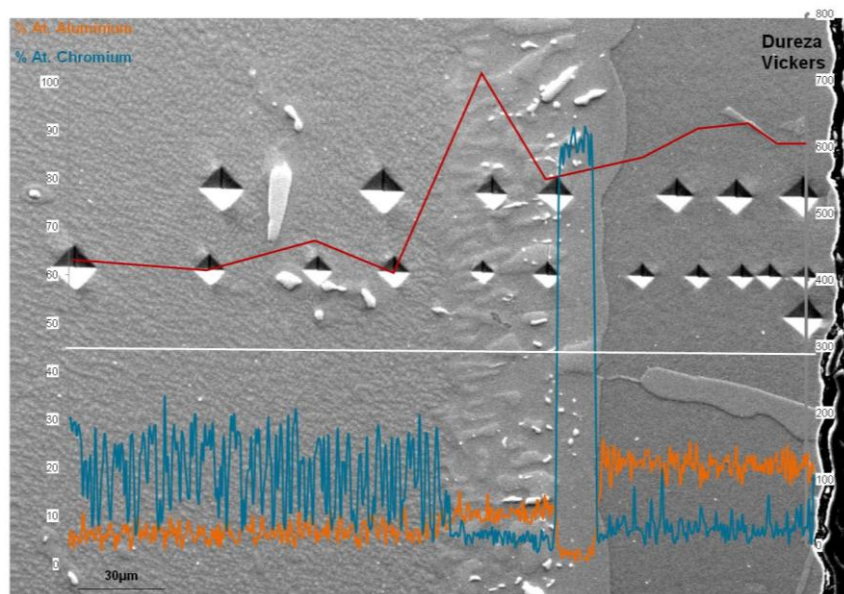


Figura 115: Representación de la concentración de cromo y aluminio obtenida a partir del análisis lineal de la composición junto al valor de la microdureza Vickers obtenido por indentación con 0,05 kg, medidos sobre un recubrimiento de aluminio (1-20) μm sobre IN738 tras 2000 h de exposición isoterma a 1050 °C.

5.3.2.2. *Ensayos de dureza en recubrimientos formados sobre base hierro*

En el caso de las medidas de dureza llevadas a cabo sobre sustratos base hierro se observa un comportamiento ligeramente diferente. Cuando se mide la dureza sobre las zonas de difusión directamente tras la manufactura del recubrimiento (figura 116), se observa una dureza elevada en la zona de difusión. Esta dureza disminuye drásticamente al medir en el sustrato metálico, no se aprecia una región intermedia entre ambas zonas.

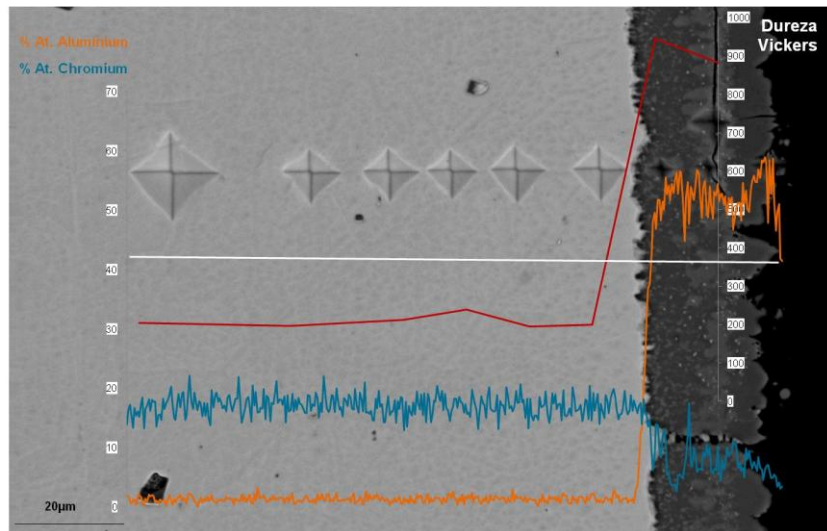


Figura 116: Representación de la concentración de cromo y aluminio obtenida a partir del análisis lineal de la composición junto al valor de la microdureza Vickers obtenido por indentación con 0,01 kg, medidos sobre un recubrimiento de aluminio (1-20) μm sobre aleación 321, tras el tratamiento térmico de formación, 650 °C 5 h.

En el caso de las medidas realizadas sobre muestras expuestas 2000 horas a 600 °C es posible observar una disminución en el valor de la dureza del material en la zona de difusión. Ésta disminuye además de forma gradual al avanzar hacia el sustrato metálico.

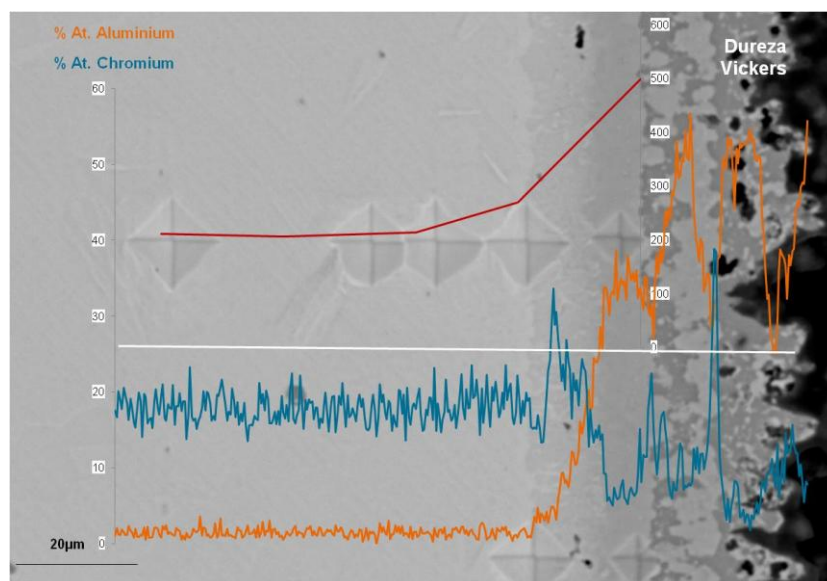


Figura 117: Representación de la concentración de cromo y aluminio obtenida a partir del análisis lineal de la composición junto al valor de la microdureza Vickers obtenido por indentación con 0,01 kg, medidos sobre un recubrimiento de aluminio (1-20) μm con 20% de boro sobre aleación 321, tras 2000 h de exposición isoterma a 600 °C.

5.3.3. Ensayos de barrera térmica

Los experimentos llevados a cabo para el estudio del comportamiento de los recubrimientos como barreras térmicas han sido realizados sobre las capas de partículas desprendidas del sustrato metálico, mediante la utilización de epiradiador con y sin enfriamiento forzado. De las medidas realizadas, se han registrado los valores de temperatura proporcionado por la fuente de radiación, así como los valores de temperatura recibidos en la cara de la muestra expuesta y los transmitidos por la cara opuesta de la muestra.

Los experimentos llevados a cabo sobre una capa formada por partículas de aluminio en el rango de tamaños 2-3 μm , lugar se muestran en la figura 118. La diferencia de temperatura registrada cuando el proceso se lleva a cabo sin ventilación que provoque el enfriamiento forzado de la muestra es de 356 °C (figura 118 a). Cuando el proceso se realiza mediante ventilación forzada del lado no expuesto a la radiación de la probeta, es de 550 °C (figura 118 b).

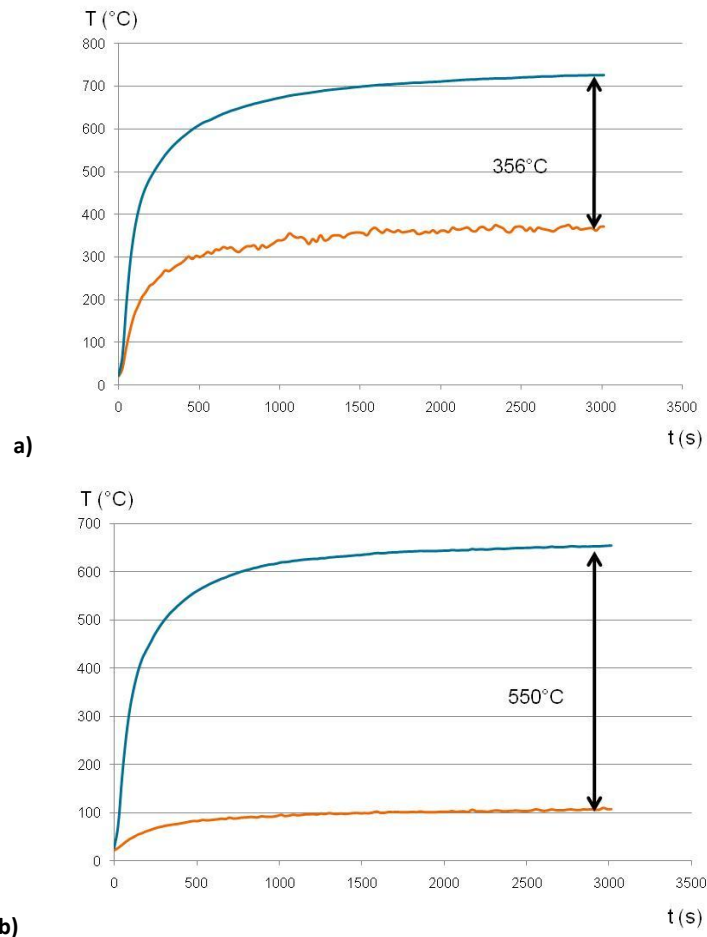


Figura 118: Diferencia de temperatura registrada entre el lado expuesto de la probeta (azul) y el lado opuesto (naranja) cuando se hace trabajar el elemento calefactor a 130 V (750 °C) (a) Sin enfriamiento forzado de la cara no expuesta de la muestra, (b) Con enfriamiento forzado de la cara no expuesta de la muestra.

El espesor de las capas ensayadas se ha medido y en todos los casos se trata de un espesor medio de 300 μm (figura 119). Se trata de muestras sin soporte metálico ("free standing body"), producidas mediante los parámetros conocidos que conducen a la formación de

recubrimientos sin adherencia al sustrato metálico. En este caso, las capas fueron formadas a 700 °C durante 4 horas, por lo que aún queda aluminio contenido en su interior.

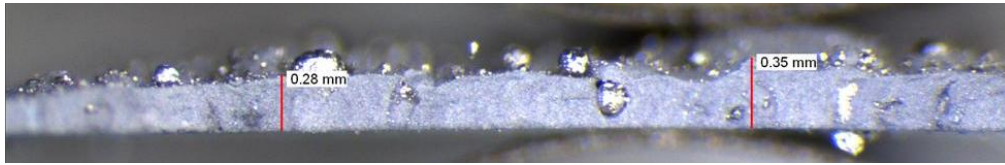


Figura 119: Imagen obtenida mediante estereomicroscopio indicando el espesor de una capa a base de partículas de aluminio de tamaño 2-3 μm , utilizada para las medidas de barrera térmica llevadas a cabo en el epiradiador

Para poder comparar el presente recubrimiento con efecto de barrera térmica con un recubrimiento convencional, se han llevado a cabo posteriormente medidas sobre un recubrimiento formado por zirconia estabilizada con itria (cortesía de Siemens AG) de 2 mm de espesor y un recubrimiento de 2 mm de espesor formado por partículas de aluminio ha sido para este fin formado y a su vez sometido a estas medidas. Los resultados obtenidos pueden observarse en la figura 120.

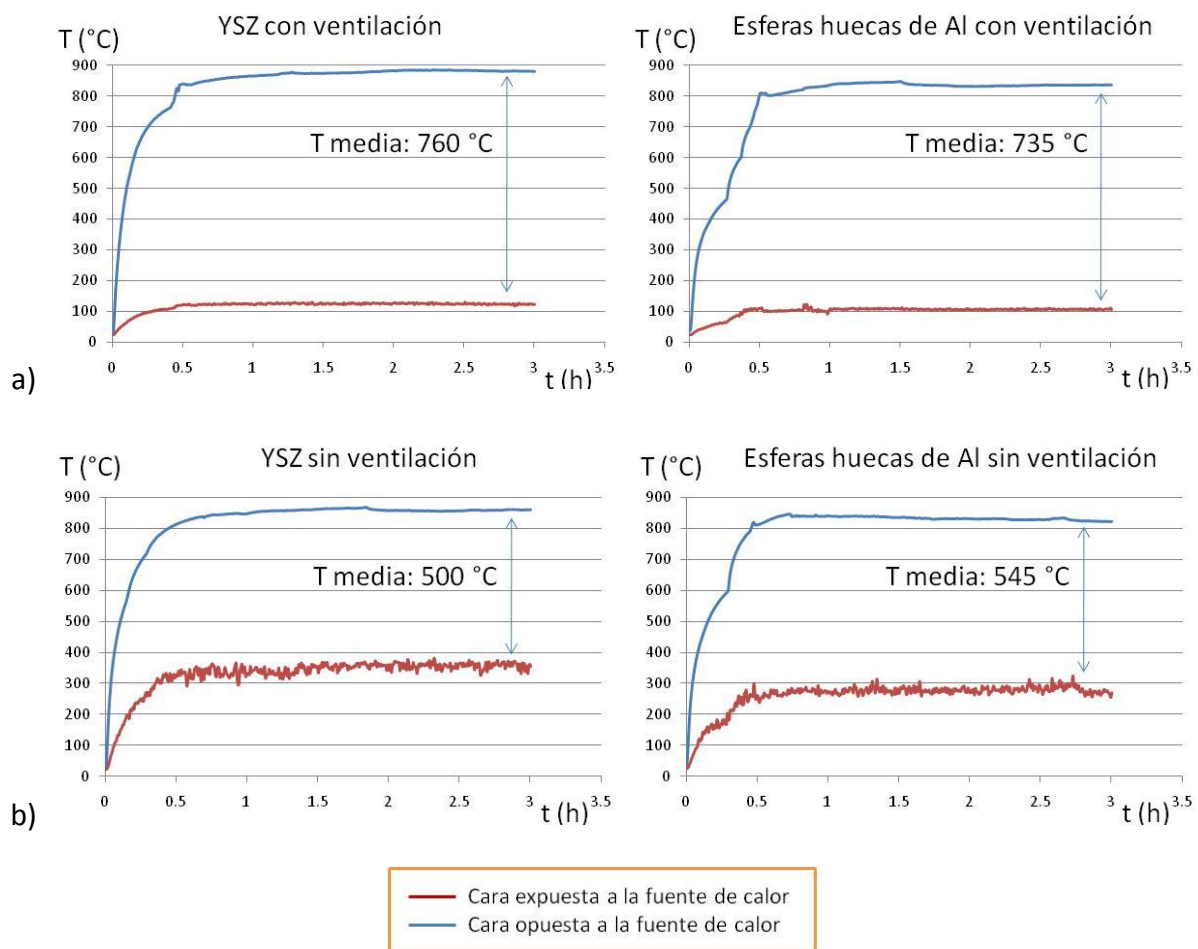


Figura 120: Diferencia de temperatura registrada entre el lado expuesto de la probeta y el lado opuesto en probetas de 2mm de espesor (a) Con enfriamiento forzado de la cara no expuesta de la muestra, (b) Sin enfriamiento forzado de la cara no expuesta de la muestra.

En estos ensayos se advierte que la capacidad aislante del recubrimiento obtenido mediante el empleo de partículas de aluminio está a la altura de los recubrimientos convencionales de zirconia estabilizada con itria en cuanto a aislamiento térmico se refiere. Sin ventilación (figura 120 b) hay una diferencia de aproximadamente 50 °C entre ambos recubrimientos, mientras que al aplicar ventilación externa (figura 120 a) el aislamiento proporcionado por ambos se acerca aún más.

5.3.4. Difracción de rayos X in situ a alta temperatura

Esta técnica permite simular las condiciones del horno al llevar a cabo el tratamiento térmico de formación de las capas. Los aparatos de difracción de rayos X disponen de elementos calefactores que permiten llevar a cabo medidas consecutivas a temperaturas y rampas de calentamiento controladas, en intervalos de temperatura o tiempo también controlables.

En este caso se han llevado a cabo los procesos de obtención de los recubrimientos definidos en los capítulos anteriores en iguales condiciones, registrándose una medida de la muestra cada 50 °C o 25 °C.

5.3.4.1. Formación de recubrimientos in situ sobre aleación 321

Se ha llevado a cabo este proceso sobre una muestra de aleación 321 recubierta por las partículas de aluminio de tamaño entre 1-20 µm con un 20% de boro. Se ha seguido el tratamiento térmico establecido, 30 minutos a 275 °C seguido de 5 horas a 650 °C. El resultado se muestra en la figura 121. Se ha evaluado la muestra en el intervalo de temperatura entre 50 °C hasta 650 °C, seguido del enfriamiento hasta 50 °C. Se han tomado medidas cada 25°C.

El patrón de difracción obtenido in situ a elevada temperatura permite evaluar el proceso de formación de los diferentes compuestos del boro. Los compuestos líquidos al no ser cristalinos dan lugar "halos", anchos, como se comprueba al inicio del proceso. Entre 250-300 °C la señal del PEG líquido desaparece, para dar lugar tras su evaporación a una señal definida de los elementos cristalinos que permanecen en la mezcla.

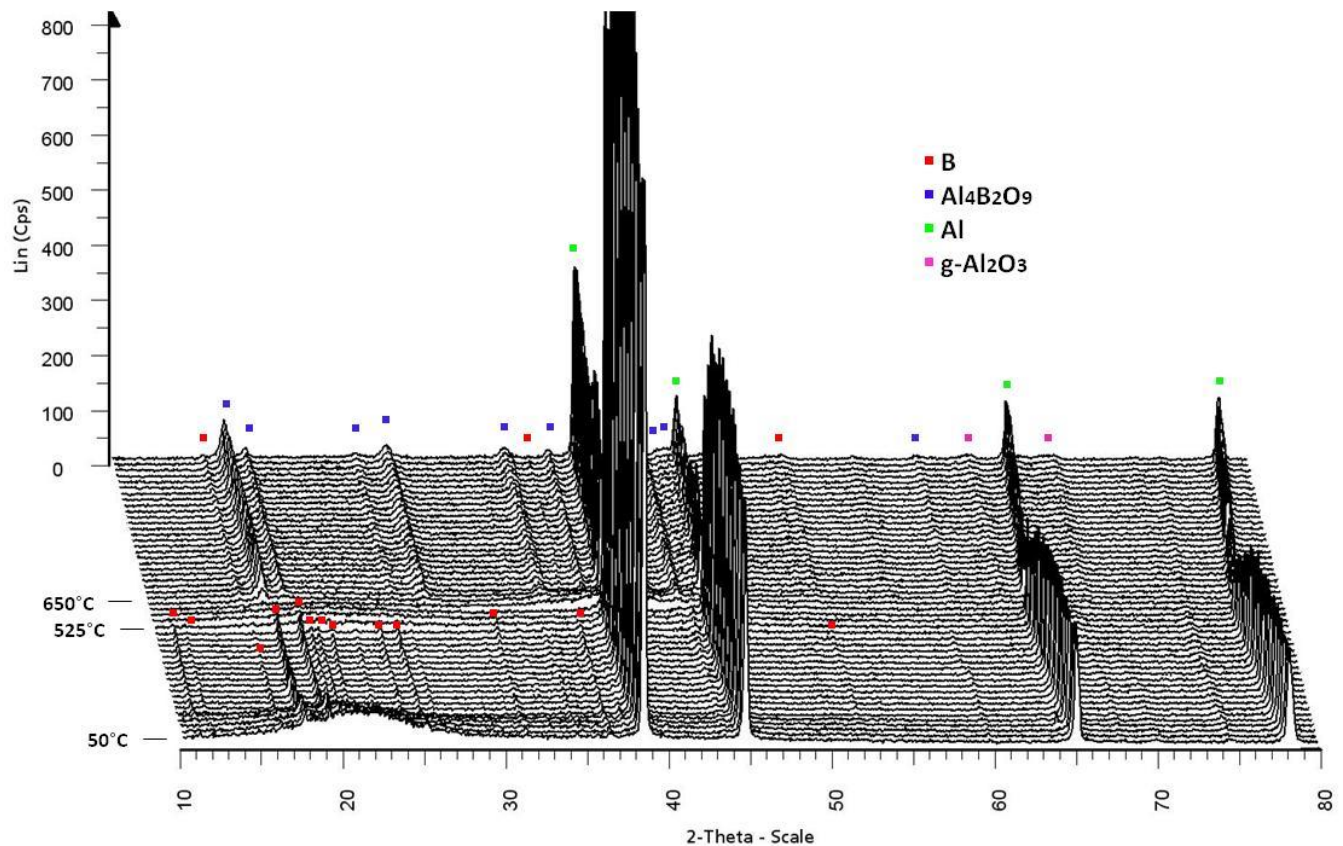


Figura 121: Conjunto de patrones de difracción obtenidos a partir del calentamiento de una muestra de aleación 321 recubierta por aluminio 1-20 μm y 20% de boro, durante el proceso de formación de las capas a 650 $^{\circ}\text{C}$.

La señal del boro cristalino desaparece a 525 $^{\circ}\text{C}$, dando paso a la aparición de una señal ancha y no homogénea característica de materiales de baja cristalinidad, en este caso, fundidos. Es en este punto cuando la primera señal proporcionada por el borato de aluminio es detectada. La señal del aluminio fundido comienza a detectarse a temperaturas a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$.

Al final del proceso se sigue detectando aluminio metálico remanente en las partículas, aunque la intensidad es menor debido a que la cantidad disminuye con respecto a la inicial. Gran parte del aluminio reacciona y pasa a formar parte de otros compuestos. El óxido de aluminio se detecta con mayor intensidad al final del proceso, aunque es detectable desde prácticamente el inicio, como recubrimiento de las partículas de aluminio.

5.3.4.2. *Formación de recubrimientos in situ sobre inconel 738*

Se ha llevado a cabo este proceso sobre una muestra de aleación IN738 recubierta por la mezcla de partículas de aluminio de tamaño entre 1-20 μm . Se ha seguido el tratamiento térmico establecido, 30 minutos a 275 $^{\circ}\text{C}$ seguido de 50 horas a 950 $^{\circ}\text{C}$. El resultado se muestra en la figura 122. Se ha evaluado la muestra en el intervalo de temperatura entre 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 950 $^{\circ}\text{C}$, seguido del enfriamiento hasta 50 $^{\circ}\text{C}$. A continuación se ha continuado el experimento con exposición del recubrimiento 100 horas a 1050 $^{\circ}\text{C}$. Se han tomado medidas cada 25 $^{\circ}\text{C}$.

El patrón de difracción obtenido in situ a elevada temperatura permite evaluar el proceso de formación de los diferentes compuestos. Los compuestos líquidos como el aluminio fundido, al no ser cristalinos dan lugar a picos de difracción no definidos, anchos, como se comprueba al inicio del proceso. A 650 °C aproximadamente la señal del aluminio cristalino desaparece, indicando su fusión. El níquel detectado en el sustrato metálico evoluciona hacia estructuras Ni-Al, variando ligeramente su posición, y se puede observar la formación de óxido de aluminio. El platino que compone los elementos calefactores se evapora a estas temperaturas, y al enfriarse y solidificar de nuevo va creando depósitos sobre la superficie que al cabo de un cierto tiempo impiden observar ningún otro pico de difracción con claridad.

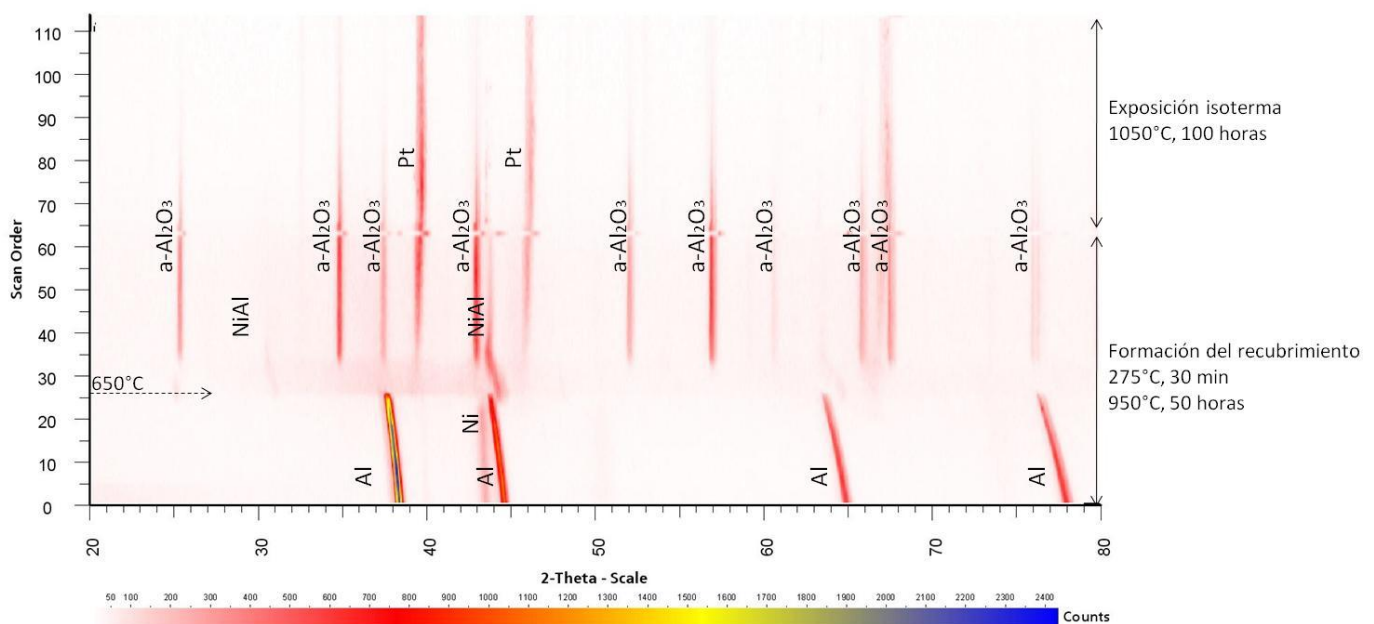


Figura 122: Evolución de la composición durante la formación del recubrimiento de partículas de aluminio (1-20) μm sobre IN738 y tras 100 horas de exposición a 1050 °C.

En la figura 123 se representan únicamente los patrones de difracción del inicio y final de cada proceso que tiene lugar en este experimento.

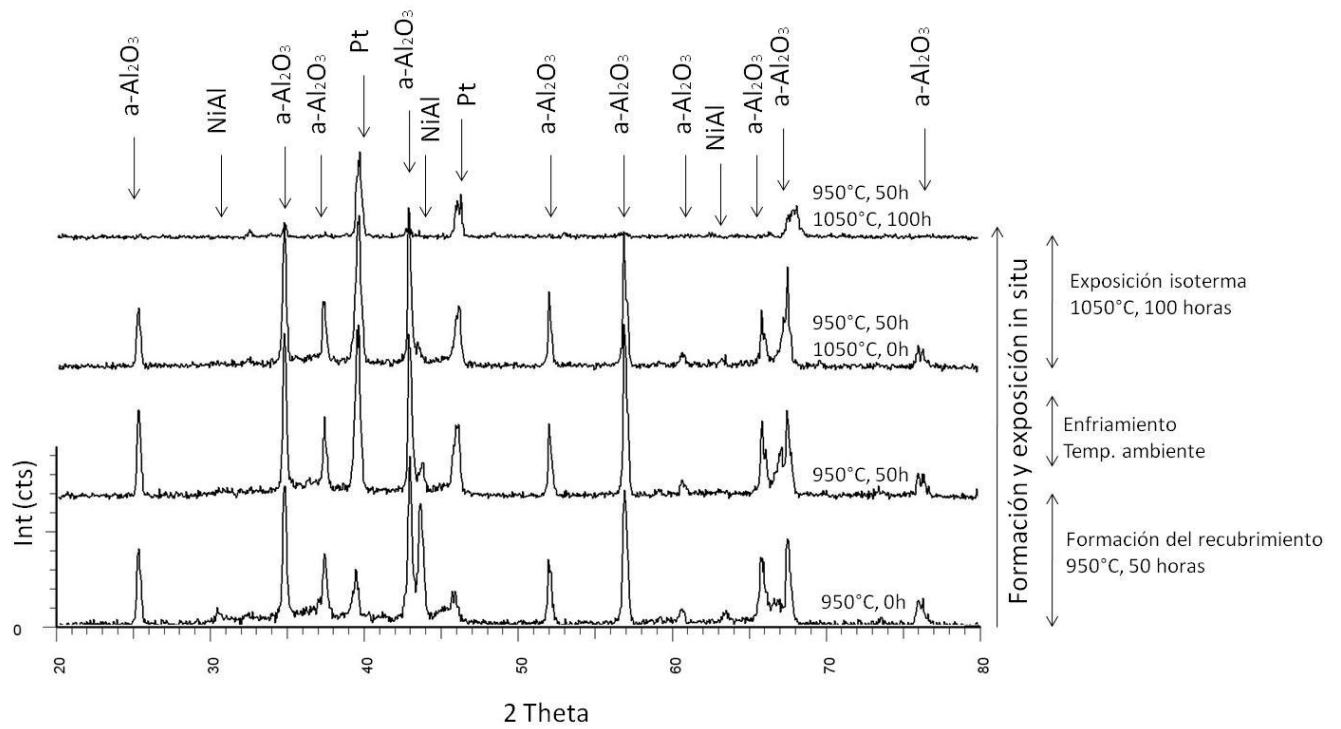


Figura 123: Detalle de los patrones de difracción obtenidos tras la formación y exposición in situ del recubrimiento de partículas de aluminio (1-20) μm sobre IN738. Se muestran el primer y último patrón de ambos procesos.

6. Discusión de los resultados

6.1. Caracterización de las partículas de aluminio

En primer lugar se ha de decir, que a pesar de que en algunas de las medidas obtenidas mediante difracción de rayos X realizadas antes de someter a las partículas a ningún tratamiento térmico sólo pueda detectarse aluminio en su composición (figura 49), el aluminio en forma de partículas a temperatura ambiente se ve rodeado generalmente de una capa amorfa nanométrica de óxido (de entre 2-4 nm de espesor) [121]. Que el óxido de aluminio no sea detectado por difracción de rayos X a pesar de saber que se encuentra presente (como ha sido confirmado mediante EDX), podría indicar que esta fase de óxido inicial que recubre las partículas tiene estructura amorfa y/o es demasiado fina para ser detectada. Ello explicaría que no se detecte mediante difracción de rayos X.

B. Rufino et al. lo confirman en su investigación, ya que mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) observó que partículas de aluminio oxidadas superficialmente están compuestas por una capa externa amorfa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de aproximadamente 3 nm, y un corazón de aluminio metálico [122]. A. Rai et al. en su investigación observa el mismo espesor de las capas de óxido [123].

6.1.1. Comportamiento a alta temperatura de las partículas de aluminio

El posterior análisis del comportamiento frente a calentamiento mediante difracción de rayos X a elevada temperatura, da una idea más precisa acerca del comportamiento del polvo de aluminio frente a oxidación en función del tamaño de partícula. Esta caracterización ha de ser de gran ayuda a la hora de establecer los mecanismos de reacción del proceso.

De acuerdo con los resultados observados tras las medidas mostradas en el capítulo 5.1.1, las partículas han sido organizadas en tres grupos diferentes, dentro de los cuales las partículas presentan un comportamiento frente a oxidación similar. El primer grupo incluye las partículas con tamaño inferior a 5 μm , el segundo a partículas con tamaño a partir de 5 μm , y el tercer grupo a partículas conteniendo ambos tamaños en su composición, (1-20) μm .

Se ha realizado un resumen para recompilar los valores a los que las transformaciones más importantes tienen lugar en el caso de los ejemplos expuestos para cada grupo. Éstos se muestra en la tabla 15.

Tabla 15: Rangos de temperatura a las cuales se detectan las diferentes especies. Datos extraídos de los distintos gráficos mostrados en el capítulo 5.1.1.

	Al 0,3-0,7 μm	Al 30-50 μm	Al 1-20 μm (multi-tamaño)
Al fundido	600-950 $^{\circ}\text{C}$	A partir de 650 $^{\circ}\text{C}$	A partir de 450 $^{\circ}\text{C}$
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	650-1050 $^{\circ}\text{C}$	No se detecta	No se detecta-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	500-1100 $^{\circ}\text{C}$	550-1000 $^{\circ}\text{C}$	450-1100 $^{\circ}\text{C}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	A partir de 800 $^{\circ}\text{C}$	A partir de 850 $^{\circ}\text{C}$	A partir de 900 $^{\circ}\text{C}$

En función del tamaño de partícula de partida se observan varios aspectos de importancia a la hora de evaluar el comportamiento frente a oxidación del polvo de aluminio. En primer lugar se observa la formación de las fases polimorfas del óxido de aluminio a temperaturas a partir de los 500 $^{\circ}\text{C}$. En el apartado 1.3.3 se ha descrito que la fase más estable del óxido de aluminio es la fase α , aunque es común que el resto de las fases metaestables aparezcan durante los procesos de formación del corindón. En el capítulo introductorio se explicó también que la fase γ -alúmina posee un valor muy reducido de la energía superficial. El elevado valor de energía superficial de las fases metaestables de la alúmina es la razón de su estabilidad en los fenómenos de transición o formación [55]. Esta fase estará estabilizada por su energía superficial cuando el área superficial sea relativamente elevada con respecto a su volumen (área superficial específica), como sería el caso para pequeñas partículas [124]. Por ello es posible que ésta fase aparezca a tan bajas temperaturas, ya que en todos los experimentos se han utilizado partículas de aluminio de tamaño nano o micrométrico.

Según el proceso de obtención de la alúmina la secuencia de formación de los óxidos es diferente, aunque con el denominador común de que en todos los casos ésta desemboca en la formación de la fase α . En el caso presente, la secuencia de transformación observada es $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, la cual no es la más común, pero ha sido también observada en procesos de formación de alúmina por deposición en fase vapor cuando ésta se lleva a cabo para la deposición de partículas amorfas [125]. Ello podría equivaler a un proceso de formación de polvo fino de partículas.

Comparando a continuación el comportamiento frente a oxidación de las partículas de tamaño inferior a 5 μm (grupo I) con el que presentan las partículas de tamaño por encima de 5 μm (grupo II), se observan las siguientes diferencias. En primer lugar se observa que, tras el proceso de exposición de las partículas de menor tamaño, la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es detectable. En el caso del trabajo de N. Eisenreich et al., la aparición de esta fase ha sido igualmente detectada para partículas nanométricas [121]. Sin embargo, no es posible detectarla en el caso de la exposición de las partículas de mayor tamaño. Se aprecia también que las temperaturas a las que los óxidos de aluminio y la fase fundida del aluminio metálico aparecen, varían en función del tamaño de partícula. En el caso de las medidas tomadas en

partículas de mayor tamaño, tanto la fusión como la oxidación del aluminio suceden a temperaturas superiores. El análisis a elevada temperatura de partículas de diferentes tamaños muestra que la oxidación de las partículas no es independiente de su tamaño, sino que al contrario éste influye en el proceso de oxidación de las partículas, en su mecanismo y en la velocidad de reacción. Cuanto menor es el tamaño de un material, mayor es su superficie específica. Debido a ello, la velocidad de reacción del material se incrementa [122], ya que la superficie de un material es su zona de mayor concentración de defectos y por tanto su zona de mayor reactividad. Las partículas de menor tamaño reaccionan rápidamente, formando una capa de óxido de aluminio a expensas de prácticamente la totalidad del aluminio que contienen en su interior [126, 127]. Este efecto se confirma al observar que en el caso de las partículas de tamaño inferior a 1 μm la señal del aluminio fundido desaparece antes de finalizar el tratamiento térmico (figura 51). Al contrario, en partículas de mayor tamaño la señal del aluminio se detecta incluso tras el tratamiento térmico (figura 53). Partículas de mayor tamaño poseen una menor superficie específica, reaccionando más lentamente. La capa de óxido formada sobre su superficie requiere mayor tiempo para aumentar su espesor, y las partículas mantienen aluminio en su interior durante más tiempo.

La influencia del radio inicial de las partículas en la velocidad de formación de las capas de óxido ha sido demostrada en experimentación previa [126]. La difusión inicial del aluminio y del oxígeno es rápida, pero a partir de un determinado espesor de la capa de óxido se ralentiza, ya que los diferentes átomos han de atravesar una distancia mayor. Por ello, en partículas de mayor tamaño (definido como partículas de tamaño mayor que 5 μm) a partir de cierto punto la reacción se hace más lenta. En este punto, en partículas pequeñas el aluminio ya se ha consumido, pero en partículas grandes que aún contienen aluminio, el proceso de difusión continúa (aunque de forma más lenta). El aluminio se consumirá por completo tras tiempos de exposición suficientemente largos.

Según N. Eisenreich et al., la oxidación de las partículas de aluminio con tamaño hasta 25 μm tiene lugar en dos etapas. En la primera crece la película de óxido hasta alcanzar unos 6-10 nm de espesor, formada por cristalitos del mismo tamaño e independientemente del tamaño de partícula. Esta primera etapa está dominada por fenómenos de cinética química, y convierte cantidades sustanciales de volumen en el caso de que el tamaño de las partículas sea pequeño (factor a tener en cuenta en el caso de partículas nanométricas por razones de seguridad, ya que la velocidad de reacción puede llegar a ser extremadamente alta y dar lugar a explosión del material). El segundo paso combina reacciones químicas con los procesos de difusión y procede por ello lentamente, más lentamente cuanto más grande sea el tamaño de las partículas, lo cual puede observarse en la gráfica mostrada en la figura 124 [121].

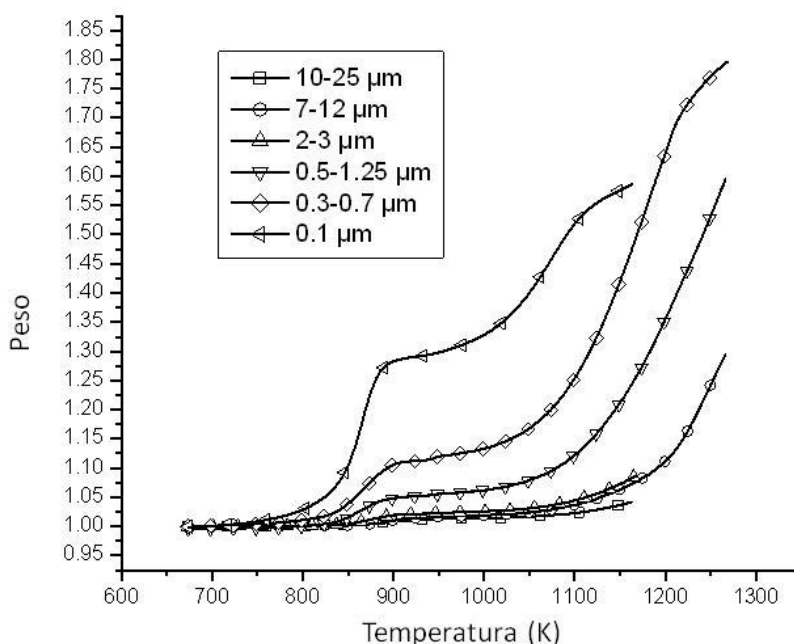


Figura 124: Análisis termogravimétrico para diferentes tamaños de partícula de aluminio, medida del peso a escala, tomando como peso inicial 1 (5°K/min) (N. Eisenreich, *Propellants, explosives, pyrotechnics* 29 (2004), No.3, pp.137-145)

Según Trunov et al., en el caso de partículas de rango micrométrico o superior la oxidación tiene lugar en cuatro etapas: En un primer momento, el espesor de la capa natural de alúmina amorfa que recubre las partículas crece lentamente (I). Alrededor de 550 °C, cuando esta capa supera el espesor crítico de 4 nm, la transformación a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene lugar (II). Esta reacción tiene lugar con aumento de masa, ya que el cambio de densidad en la capa de óxido deja regiones de aluminio al descubierto, que oxida rápidamente. La tercera etapa incluye el crecimiento continuo posterior de una capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su transformación parcial a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas por encima del punto de fusión del aluminio a 660 °C (III). Finalmente, tiene lugar la oxidación por encima de 1100 °C que da lugar a la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [128, 129]. La temperatura de la transformación depende del tamaño de partícula: Cuanto menor sea el tamaño de partícula de aluminio, menor será la temperatura a la que tiene lugar la etapa II [129].

Ambos estudios confirman que la oxidación de las partículas de mayor tamaño ocurre más lentamente que en el caso de las partículas pequeñas, como se deduce también de los resultados obtenidos en esta Tesis. Los cálculos realizados por B. Rufino et al. tras los ensayos con partículas de tamaños nano y micrométricos, indican que los valores de la temperatura de fusión y de la entalpía de fusión son menores cuanto menor es el tamaño de partícula, y que cuanto más fina es la escala de óxido formada mayor temperatura se registra para la transformación en óxido. Los resultados obtenidos y resumidos en la tabla 15 lo confirman. La formación del óxido de aluminio es un proceso exotérmico, y por lo tanto tiene lugar con liberación de energía. Una posible explicación a este fenómeno, es que esta energía liberada en la oxidación es transmitida en forma de calor al aluminio contenido en

las partículas [122]. Cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la velocidad de oxidación y por tanto mayor es la energía aportada al aluminio contenido en las partículas. La temperatura de fusión del aluminio se reduce, gracias al aporte de energía extra debido a la formación exotérmica de alúmina [122, 126]. La cantidad de aluminio consumida en la reacción es además superior cuanto menor es el tamaño de partícula debido a que la velocidad de reacción es superior [126]. En el caso de las partículas con tamaños inferiores a 1 μm , debido a la expansión del volumen que supone la fusión del aluminio [123] las capas de óxido que rodean las partículas se rompen y liberan al aluminio líquido contenido en su interior, dando lugar a una mayor oxidación y por tanto una mayor contribución de energía liberada al aluminio [130]. La energía liberada por la oxidación de las partículas de aluminio ha sido comparada con la del aluminio a nivel macroscópico, comprobando que cuanto menor es el tamaño, mayor es la energía liberada en comparación con el valor original del aluminio.

Al analizar en último lugar la muestra de polvo de tamaño comprendido entre 1-20 μm se obtiene un resultado diferente. La composición exacta de esta mezcla es 58% <5 μm ; 38% 5-10 μm y 4% 10-20 μm . El estudio de la evolución de las fases al ser expuestas a elevada temperatura mostrado en la figura 54 y en la figura 55, revela que el comportamiento de la mezcla de partículas en el rango 1-20 μm está fuertemente influenciado por la presencia de partículas pertenecientes a ambos grupos I y II. En los casos anteriores, la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma antes de que la fase fundida del aluminio aparezca, mientras que en este caso, apenas la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparece, la señal correspondiente al aluminio fundido se detecta. Experimentación previa con muestras de polvo de aluminio con distinto grado de dispersión de partícula ha sido llevada a cabo por J. Sun et al. a través de medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) [126]. Mediante esta técnica se obtiene una señal cuando hay algún tipo de proceso exotérmico (con liberación de energía) o endotérmico (con absorción de energía). En este caso se detecta una señal cuando la reacción de oxidación tiene lugar, liberando energía. Los resultados obtenidos en la investigación de J. Sun et al. indicaban que, a pesar de tener en su composición tamaños de partícula de mayor tamaño, las muestras con mayor dispersión del tamaño de partícula sufren la transformación exotérmica a temperaturas 50 $^{\circ}\text{C}$ menores que en el caso de las muestras con dispersión de tamaños menor [126]. La reactividad de mezclas de partículas con mayor distribución de tamaños podrían mostrar una mayor velocidad de la reacción de oxidación debido a la presencia de pequeñas partículas de aluminio en su composición, lo cual daría lugar a la aparición de la señal de oxidación a temperaturas menores que en el caso de distribuciones de tamaños más estrechas.

Otra diferencia que se aprecia entre los diferentes tamaños de partícula empleado es que en algunos es posible detectar la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en otros no. En investigaciones previas acerca de la oxidación de partículas de aluminio ha sido observado que partículas de tamaños inferiores a 1 μm , durante la exposición a elevada temperatura forman las fases θ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructuras nano cristalinas, las cuales se transformarán al elevar la temperatura en la

fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [121, 131]. Investigación previa llevada a cabo por V. Kolarik et al. muestra que sobre partículas de tamaño inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$ se detecta la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con claridad, mientras que tras llevar a cabo estas medidas sobre partículas esféricas de aluminio de tamaños comprendidos entre $2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ no fue posible definir el rango de temperatura para la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a lo débil de la intensidad de la señal para esta fase en difracción de rayos X. [131].

Para partículas de tamaño aún mayor como es el caso del polvo de aluminio en el rango de tamaño $30\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$, no hay indicio de la formación de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 52, figura 53). La explicación al fenómeno por el cual la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ deja de ser visible al aumentar el tamaño de partícula podría ser debido al aluminio metálico contenido en las partículas de mayor tamaño. Éste podría dificultar las medidas por difracción de rayos X a su través, si su coeficiente de absorción es superior al del óxido de aluminio.

El valor del coeficiente de absorción para el aluminio cuando se emplea un tubo de rayos X de cobre está tabulado, pero para el óxido de aluminio ha de calcularse como se describe a continuación.

$$\% \text{ Al} = n_{\text{Al}} \cdot \text{Peso atómico}_{\text{Al}} / \text{Peso atómico}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 26,98 / 101,96 = 0,529$$

$$\% \text{ O} = n_{\text{O}} \cdot \text{Peso atómico}_{\text{O}} / \text{Peso atómico}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3 \cdot 16,0 / 101,96 = 0,471$$

$$(\mu/\rho)_{\text{Al}} = 48,7 \text{ cm}^2/\text{g} ; (\mu/\rho)_{\text{O}} = 12,7 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$(\mu/\rho)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \% \text{ Al} \cdot (\mu/\rho)_{\text{Al}} + \% \text{ O} \cdot (\mu/\rho)_{\text{O}} = 31,74 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Se confirma por tanto que el coeficiente de absorción atómica del aluminio es mayor que el de el óxido de aluminio, dando lugar a señales de menor intensidad cuanto mayor es la cantidad de aluminio. Teniendo en cuenta que se trata de una capa fina de óxido difícil de detectar de por sí debido a su estructura amorfa, su señal puede llegar incluso a desaparecer. Si la superficie de las partículas con mayor tamaño está cubierta además por una película de menor espesor de esta fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (debido a que la misma cantidad está cubriendo una mayor superficie de partícula), será más difícil poder detectarla.

Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, más intensificado se verá este efecto, que se ha esquematizado en la figura 125.

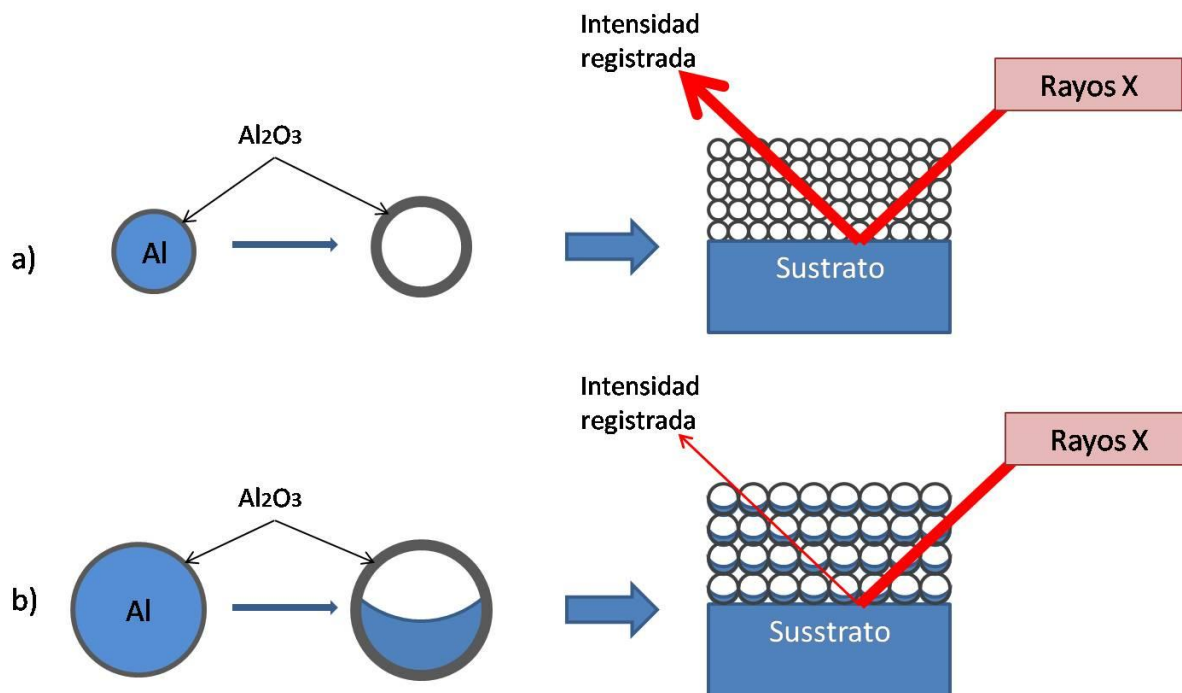


Figura 125: Representación esquemática del efecto del tamaño de partícula en las medidas cuando se emplean (a) Partículas de pequeño tamaño y (b) Partículas grandes

Tras el estudio de la cinética de formación de los diferentes óxidos para partículas de tamaño 1-20 μm , representada en la figura 55, no se detecta la formación del óxido $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido probablemente al mismo efecto esquematizado en la figura 125 por el cual la fase líquida dificultaría su detección. Pero en este caso no es posible afirmar ninguna teoría definitiva o mecanismo de reacción a partir de los resultados obtenidos del estudio de la cinética, debido a que el refinamiento de las medidas se lleva a cabo a partir de las medidas que la difracción de rayos X proporciona, la cual es la media de las medidas de las señales de cada tamaño de partícula en el rango de 1-20 μm . El resultado observado, o la media de los diferentes valores, no ha de implicar que el comportamiento de esta mezcla sea como aparece, sino que se trata de la combinación de los diferentes efectos.

La posibilidad de producir nanocristales huecos ha sido predicha por Y. Yin et al., que explica cómo a través de un mecanismo análogo al efecto Kirkendall es posible formar poros en las especies debido a la diferencia entre las velocidades de difusión entre dos componentes de un par de difusión. En este caso comenzaron con experimentación en CoS. Este proceso proporcionaría una ruta a través de la cual producir nanoestructuras huecas de un numeroso número de especies [132]. A diferencia de éste método, en esta Tesis tras el proceso de oxidación las partículas quedan huecas y formadas por un caparazón de óxido de aluminio, debido a que la difusividad del aluminio a través de óxido de aluminio es mayor que la difusividad del oxígeno a través del óxido de aluminio. El aluminio es un ión de menor tamaño que el oxígeno, por ello puede difundir a mayor velocidad que el oxígeno [126].

6.2. Definición del proceso de obtención de los recubrimientos

Para obtener este resultado tan concreto, un recubrimiento formado por partículas huecas de alúmina sinterizadas entre sí, así como una zona de difusión entre esta capa y el sustrato, se han de considerar todos los parámetros que pueden tener influencia en el proceso. Cada uno de ellos tendrá efecto en el resultado del proceso.

6.2.1. Vehículo líquido empleado

Para desarrollar un recubrimiento como el descrito en el capítulo 3 de esta Tesis, es necesario que las partículas de aluminio formen una película homogénea sobre el sustrato metálico y que tengan el mayor contacto posible entre ellas. Cuanto mayor sea la superficie de contacto sustrato-partícula al comienzo del tratamiento térmico, más facilitado estará el proceso de difusión. De igual modo, cuanto mejor sea el contacto partícula-partícula, mayor será el grado de sinterización y compactación de la barrera térmica formada por las esferas logrado.

Las partículas en forma de polvo no pueden depositarse como un recubrimiento homogéneo de forma directa, requieren de un vehículo líquido que ayude al proceso de deposición pero sin dejar trazas tras el tratamiento térmico. Es preciso que no permanezca residuo alguno tras su combustión que pudiera dificultar el contacto entre las partículas ni con el sustrato metálico.

El método de aplicación de las partículas de aluminio sobre los distintos sustratos es a través de "slurries". Los "slurries", definidos en el capítulo 1.2.4, están formados por lo general por una masa de polvo dispersa en un solvente al que se le suelen añadir dispersantes, aglomerantes, plastificantes, etc. Pero en el transcurso de esta Tesis, se ha optado por obtener un proceso sencillo que permita reducir costes y aumentar por tanto su aplicabilidad y reproducibilidad. Por ello se ha investigado la aplicación de las partículas de aluminio junto con un vehículo líquido que ha de constar a ser posible por un único elemento.

A la hora de decidir qué vehículo líquido resulta más adecuado para este fin, se ha de decidir en primer lugar si se recurrirá a disoluciones base acuosa o base no acuosa. En ambos casos, la cantidad de fase líquida en relación con la cantidad de partículas necesaria en la dispersión, sólo puede determinarse por experimentación. Si la cantidad de fase líquida es insuficiente, el recubrimiento obtenido tenderá a la formación de grietas, pero si es demasiado alta, el recubrimiento tenderá a presentar vacíos [133].

Para poder decidir si en este caso es más adecuada una disolución con base acuosa o base orgánica, el parámetro fundamental estudiado ha sido la temperatura de eliminación de la fase líquida. El objetivo es obtener un recubrimiento formado por partículas de alúmina y una capa de difusión, por lo que la oxidación superficial de las esferas de aluminio y del sustrato metálico ha de ser un parámetro controlado. Si la oxidación es demasiado

prematura e intensa, el aluminio tendrá mayor dificultad para escapar del interior de las partículas y el metal base formará óxidos no protectores, por lo que los procesos de difusión y sinterización se verán impedidos. Por este motivo la fase líquida seleccionada será aquella con la menor temperatura y tiempo de exposición posible. Gracias a ello el grado de oxidación prematura del aluminio y del metal base será menor. Por otra parte, ha de ser posible eliminar el vehículo líquido de forma que forme una película lisa y homogénea sobre la superficie para así evitar la formación de grietas en la superficie cuando se elimine. Para poder estudiarlo, diferentes vehículos líquidos a disposición en laboratorio han sido sometidos a análisis.

El ensayo llevado a cabo para este fin es el análisis termogravimétrico de las diferentes muestras o TGA. El perfil termogravimétrico aporta información sobre el rango de temperaturas a las que se degrada el adhesivo ensayado. Lo ideal será que la temperatura de curado del adhesivo sea lo más baja posible, así como el tiempo que tarda en eliminarse, para hacer que el proceso sea lo más simple y económico posible. Es necesario el primer paso de curado para que durante la difusión, las partículas estén distribuidas de forma homogénea sobre la superficie del sustrato. De esta forma se estará facilitando el proceso y propiciando la formación de una capa de difusión homogénea sobre toda la superficie.

Los resultados obtenidos para los diferentes vehículos líquidos sometidos a ensayo se muestran en la figura 56. Éstos revelan que los vehículos líquidos de base no acuosa (PEG 400 y N-butilpalmitato/-estearato), entre 250 y 275 °C pierden más del 98% en peso durante la primera media hora (figura 56 a). El vehículo líquido base acuosa (PVA), tras dos horas a 350 °C sólo pierde alrededor del 80% de su peso (figura 56 b). Es por ello que se desestima en primer lugar la utilización de la mezcla PVA/agua como adhesivo. Esta mezcla presenta diversos inconvenientes: En primer lugar, es el que tiene una mayor temperatura y tiempo de curado, y en segundo lugar, requiere dos etapas para llevarlo a cabo de forma adecuada. Al contener agua, primero hay que realizar un tratamiento por debajo de la temperatura de ebullición de la misma, y después otro por debajo de la temperatura de curado del PVA. Si este paso previo de eliminación del agua no se lleva a cabo, al entrar ésta en ebullición se perdería la homogeneidad de la capa de partículas depositada. Al contener una gran cantidad de agua en su composición, esta ha de ser eliminada adecuadamente en un paso adicional al tratamiento térmico para evitar la acumulación de estrés mecánico, que será un factor crítico en la futura homogeneidad del recubrimiento. Adicionalmente se ha comprobado en la literatura estudiada que su capacidad protectora de sustratos metálicos es menor que la del PEG. Durante el calentamiento, el PEG aísla y protege con mayor eficacia tanto al aluminio como al sustrato metálico frente a los agentes corrosivos [136].

Los "slurries" base no acuosa presentan como ventaja el poseer un menor punto de ebullición, lo cual supone que es preciso una menor temperatura para eliminarlos. Evitan la hidratación de las partículas y su oxidación, al no proveer un medio oxidante. Forman recubrimientos más resistentes y uniformes. Como desventaja, estos medios requieren

mayor precaución respecto a la toxicidad e inflamabilidad [133]. Por otra parte, los "slurries" base acuosa poseen la ventaja de ser incombustibles, no tóxicos, de bajo coste y existe una mayor experiencia en su utilización. Sus desventajas son una reducida tolerancia a cambios en las condiciones de secado, en la composición de la dispersión o en el espesor del recubrimiento. Producen revestimientos uniformes y libres de grietas, siempre y cuando todas las variables están por completo bajo un estricto control. Además, la variedad de sistemas de base acuosa está restringida a un número reducido, en comparación con la cantidad de posibilidades disponibles en sistemas base orgánica. La viscosidad es mucho menor que en el caso de sistemas orgánicos, por lo que es posible que la aplicación de los "slurries" sea más complicada si, como en el presente trabajo, no se desea añadir aditivos. Disoluciones menos viscosas son más propensas a la sedimentación de las partículas [133]. En cualquier caso, la utilización de bases orgánicas ha demostrado recientemente ser también capaz de proteger superficies metálicas frente a los fenómenos de corrosión. A través de sus grupos funcionales son capaces de formar complejos con los iones metálicos de la superficie del material, bloqueándolos y evitando que los agentes corrosivos puedan reaccionar con ellos [134, 135, 136]. Vehículos líquidos acuosos o no pero con contenido en cadenas poliméricas, son por tanto los que han sido ensayados para poder aprovechar estas características.

Para el desarrollo de esta Tesis se opta por lo tanto por la aplicación de las partículas mediante la utilización de un vehículo líquido base no acuosa. Los adhesivos en apariencia más adecuados para el proceso son:

- PEG 400: Curado a 275 °C durante 30 minutos.
- N-butilpalmitato/-estearato: Curado a 250 °C durante 20 minutos.

Ambas opciones proporcionan tras la etapa de curado del disolvente recubrimientos de elevada adherencia al sustrato, superficie homogénea, y contacto entre partículas y sustrato.

Según sus fichas técnicas ambos presentan además baja toxicidad, lo que facilita el proceso y reduce los riesgos. Concretamente el PEG presenta toxicidad nula, es empleado habitualmente como ingrediente en medicamentos o incluso comida [137]. Por ello y por las ventajas que se han descrito al comienzo de este apartado, se ha seleccionado como vehículo líquido para la deposición de las partículas, siendo utilizado éste de manera generalizada durante el resto del proyecto. Esto implica el establecimiento de su tratamiento térmico de curado (275 °C, 30 min) como etapa previa a todo tratamiento térmico que sea llevado a cabo en el cuál se encuentre presente este compuesto.

6.2.2. Atmósfera de trabajo

Atmósferas inertes de argón, hidrógeno o nitrógeno han sido ampliamente utilizadas para este fin [61], pero uno de los objetivos del presente proyecto es el desarrollo de un método económico y fácilmente reproducible. Es por ello que en el proceso de producción de los

recubrimientos descrito en el apartado 5.2.2 se optó por realizar en primer lugar una serie de experimentos en atmósfera de nitrógeno, gas más económico que el resto de las opciones, y de fácil obtención. Presenta además otras ventajas: El hidrógeno tiene mayor penetración en el material, favoreciendo la aparición de grietas y picaduras, y el argón es menos económico. Experimentación previa demuestra que el grado de compactación en muestras sinterizadas en argón es menor que utilizando atmósferas de nitrógeno, así como en el caso de muestras sinterizadas en vacío. La utilización de atmósferas de nitrógeno suele liderar la formación de AlN, compuesto que parece ser el responsable del mayor grado de compactación, aunque también puede resultar en una fragilización del material. Las mejores condiciones de sinterizado de aluminio se han obtenido bajo atmósferas de nitrógeno [138, 139, 140]. Pero el aluminio oxida fácilmente. A presiones parciales de oxígeno inferiores a 10^{-50} atm, a 600 °C es posible encontrarlo [61]. Una atmósfera no oxidante resultaría conveniente para evitar al máximo posible la oxidación prematura del polvo de aluminio. Parece improbable por ello poder realmente evitar la oxidación del aluminio por este método.

En cualquier caso, la oxidación del aluminio y del sustrato no es evitada utilizando los métodos de los que se dispone, ya que debido a la estabilidad termodinámica que caracteriza al óxido de aluminio, apenas pequeñas impurezas en el gas inerte empleado provocarán su oxidación. Aparte de la oxidación que implica el simple almacenamiento del polvo de aluminio en condiciones no estancas, que provee a las partículas de una fina capa de óxido desde el comienzo del experimento. Llevando a cabo el proceso en estas condiciones, en atmósfera de nitrógeno, lo único que se pretende es reducir en la medida de lo posible el crecimiento prematuro de estas películas de óxido y que no alcancen un espesor tal que evite que el aluminio líquido pueda fluir a su través. Pero la oxidación seguirá teniendo lugar, indudablemente.

Además de las pruebas realizadas en atmósfera inerte de nitrógeno, se realizaron pruebas en atmósfera de aire. Un resultado positivo en esta serie de experimentos implica un gran avance en el carácter innovador de la técnica que se pretende desarrollar, ya que por lo general, los procesos de aluminización y los procesos de sinterización de aluminio requieren el empleo de una atmósfera reductora para poder ser llevados a cabo. El desarrollo de la pulvimetalurgia de aluminio a nivel industrial se ha visto impedida debido a la elevada estabilidad de la capa de alúmina que recubre las partículas y que impide el contacto entre partículas [140].

6.2.2.1. Comportamiento frente a tratamientos térmicos en tres etapas

Cuando el tratamiento ha sido llevado a cabo mediante tratamiento térmico en tres etapas y en atmósfera de nitrógeno, se obtiene adhesión de los recubrimientos al sustrato, como se muestra en la figura 57. Las muestras presentan una superficie homogénea y uniforme (figura 57 a), y una fina zona de difusión puede distinguirse sobre el sustrato metálico (figura 57 b). Ésta presenta contacto directo con las partículas del recubrimiento superior (figura 57

c). La capa de difusión presenta un perfil columnar, con zonas de mayor espesor y zonas de menor espesor.

Cuando este mismo tratamiento térmico en tres etapas se lleva a cabo en atmósfera de aire, el resultado obtenido ha sido el desprendimiento de todas las muestras ensayadas, como se observa en el ejemplo mostrado en la figura 58. La capa de partículas superficial está compacta y sinterizada pero desprendida del sustrato, en el cual hay indicios del inicio de la formación de una zona de difusión del aluminio en el sustrato (figura 58 c). En las imágenes de superficie se puede comprobar que las esferas han quedado huecas tras el proceso (figura 58 a, b). Las esferas formadas en la superficie están formadas por aluminio, que no sólo difunde hacia el interior de la probeta, sino también hacia su superficie. Es probable que al desprenderse la capa de partículas y no tener más contacto físico con el sustrato metálico, la difusión del aluminio deje de estar forzada por los pares de difusión creados con el metal.

6.2.2.2. Comportamiento frente a tratamientos térmicos en dos etapas

En el caso de empleo de atmósfera de nitrógeno se obtienen recubrimientos adherentes, como se muestra en la figura 57, aunque el resultado ideal sería obtener capas de difusión anchas y homogéneas. En este caso la zona de difusión presenta cierta inhomogeneidad en el valor de su anchura a lo largo de la probeta. La figura 57 c muestra una zona de difusión columnar, en forma de bloques que crecen desde la capa de partículas hacia el metal. Zonas de menor espesor pueden facilitar la ruptura de la continuidad de la capa de alúmina formada sobre la superficie del sustrato metálico y permitir la corrosión u oxidación del metal. Por ello y por la intención de simplificar el proceso de producción, se ha rechazado la utilización de atmósferas de nitrógeno. Una segunda serie de experimentos fue llevada a cabo, en la cual el objetivo es fusionar las etapas de difusión y sinterización en una sola etapa completamente en aire, para reducir al máximo posible el tiempo y temperatura requeridos en la producción de los recubrimientos. En caso de resultar esto posible, el proceso se vería simplificado y como consecuencia, los costes podrían ser reducidos. Al reducir el número de parámetros implicados, la reproducibilidad del proceso se vería a su vez mejorada.

Cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico en dos etapas, el empleo de atmósfera inerte es desechada, ya que si en el mismo paso se desea obtener sinterización, difusión, y a la vez la transformación de las partículas de aluminio en esferas huecas de alúmina, es precisa la presencia de oxígeno como se ha explicado en el capítulo 6.2.2.

Tras una larga serie de ensayos utilizando diferentes valores de temperatura y tiempo de sinterización y difusión, resumidos en la tabla 10, ha sido posible determinar las condiciones más favorables para la obtención de recubrimientos homogéneos de elevada adhesión a los sustratos tras tratamientos térmicos en sólo dos etapas. El tratamiento térmico en dos etapas y en atmósfera de aire da lugar a recubrimientos de gran adhesión al sustrato y amplias zonas de difusión. En los siguientes capítulos se determinarán las condiciones que se

han considerado más favorables para la obtención de los recubrimientos en función del sustrato metálico empleado.

6.2.3. Tratamiento térmico empleado: Mecanismos de formación

Con los resultados observados y la información recogida de los anteriores puntos de discusión, es posible tratar de establecer un mecanismo de reacción para el proceso de formación de los recubrimientos. Según los datos observados, ha de tratarse de conocer cuál es el proceso que tiene lugar durante el tratamiento térmico. Para ello se han estudiado en primer lugar los análisis termodinámicos de las transformaciones de fase que tienen lugar durante un proceso de aluminización realizados por E. G. Ivanov, tanto sobre aleaciones base níquel como sobre base hierro [141]. De estos resultados se dedujo que en los procesos de aluminización llevados a cabo entre 427-1227 °C, las fases cuya formación está termodinámicamente favorecida serán FeAl, Fe₂Al₅ y FeAl₃ para el sistema Fe-Al, y las fases Ni₃Al, NiAl y NiAl₃ para el sistema Ni-Al [141].

El mecanismo de difusión esperado y que ha sido establecido se representa de forma esquemática en la figura 126.

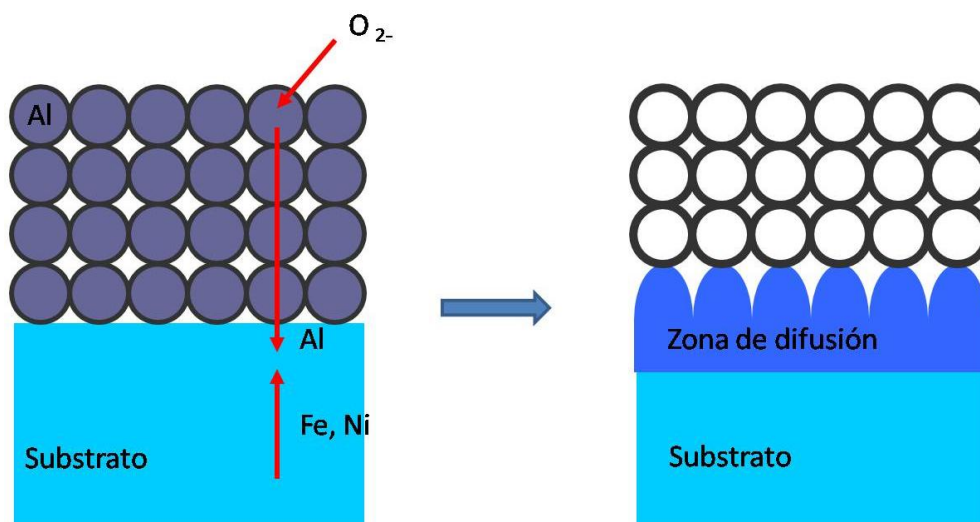


Figura 126: Mecanismo de difusión esquemático, definido para el aluminio durante la formación de los recubrimientos PARTICOAT

Según éste, el oxígeno difunde desde el exterior de las partículas hasta su interior, mientras que el aluminio difunde desde el interior hacia el sustrato metálico. Ambos elementos (oxígeno y aluminio) han de atravesar durante la difusión la capa de óxido formada en la superficie hacia las zonas donde el gradiente de concentración de cada especie es menor [126]. El aluminio difunde hacia el exterior de las partículas, hacia el metal base, quedando éstas como esferas huecas conteniendo el oxígeno que ha difundido hacia su interior.

De este modo, la zona de difusión que se forma en la superficie metálica habría de ser bifásica, formada principalmente por intermetálicos de hierro-aluminio o níquel-aluminio, en función del sustrato metálico empleado. Los aluminuros formados en la zona superior de la

capa de difusión deberían ser más ricos en aluminio, debido que se encuentran en contacto directo con las partículas de aluminio depositadas. Este resultado ha sido confirmado gracias al análisis de la composición mediante EDX, como el ejemplo mostrado en la figura 66 sobre aleación base hierro. Según E. G. Ivanov, con la llegada de átomos de aluminio al acero o al sustrato base níquel durante la aluminización, comienza a formarse una disolución sólida entre el aluminio y el metal base. Al ir aumentando el tiempo y el número de átomos de aluminio suministrados, la concentración de aluminio en la disolución sólida aumentará hasta que las primeras fases Fe-Al o Ni-Al, más pobres en aluminio, comiencen a precipitar. Si el suministro de aluminio continúa, tendrá lugar la transformación en fases más ricas en aluminio, Fe_2Al_5 y FeAl_3 en el sistema Fe-Al, y NiAl y NiAl_3 en el sistema Ni-Al [141].

Los elementos de aleación más abundantes no varían drásticamente a lo largo de la zona de difusión, aunque sí lo hacen entre la zona de difusión y el metal base. El análisis lineal de composición llevado a cabo sobre las muestras como el mostrado en la figura 65 ayuda a confirmarlo. El espesor que adquieran estas zonas de difusión tras la aluminización dependerá del calor que se aplique en el proceso. Los elementos de aleación difunden por tanto en sentido opuesto al aluminio procedente de las partículas. Quedaría así por explicar por qué se observa en ambas aleaciones cómo el cromo se acumula en forma de precipitados a lo largo de la zona de difusión. Este efecto se hace más evidente a medida que aumenta el tiempo de exposición de las muestras a alta temperatura (figura 88, figura 95 y figura 113). Esta aglomeración del cromo en ciertas zonas de la capa de difusión puede explicarse en función de las diferentes solubilidades de los elementos que difunden a través del sistema. En el caso del cromo este es un fenómeno de gran importancia debido a que presenta una solubilidad reducida en aluminio, mientras que el aluminio presenta una elevada solubilidad en cromo [16, 142]. Así, el aluminio difundiría sin problemas hacia el interior del sustrato metálico. El cromo sin embargo forma rápidamente soluciones sobresaturadas al encontrarse con el aluminio, precipitando y dejando esta cadena de precipitados a lo largo de la zona de difusión.

Según los datos de microdureza referidos en la literatura, se observa que cuanto mayor es la concentración de aluminio en la composición del aluminuro formado, menor es la densidad del material y mayor es su dureza [45].

6.2.3.1. Formación de recubrimientos sobre aleaciones base níquel

En el capítulo 5.2.2.3 se ha descrito cómo, en el caso de aplicar tratamientos térmicos sobre la aleación Inconel 738, a temperaturas por debajo de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se detecta la formación de zonas de difusión entre el sustrato y la capa de partículas. A partir de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, los sistemas de recubrimiento obtenidos desarrollan zonas de difusión amplias y homogéneas (figura 59). En la publicación de G. Bonnet et al. [2] se detectó que sobre sustratos base níquel la difusión del aluminio comienza a activarse a temperaturas por encima de los $600\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, al igual que en la presente investigación. En su investigación afirma que sobre sustratos de níquel puro la reacción puede llevarse a cabo de forma satisfactoria tras un tratamiento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

[2], lo cual no ha sido posible en la presente investigación. En este caso se requieren temperaturas por encima de 900 °C. La composición de la aleación base níquel empleada, Inconel 738, se describe en la tabla 7. La presencia de diversos elementos de aleación puede ser la causante de que la difusión del aluminio hacia el interior del sustrato metálico requiera más tiempo en este caso, retardando o dificultando la formación de las fases Ni-Al.

Tras la observación de los resultados obtenidos de la experimentación detallada en la tabla 10, el tratamiento térmico seleccionado para la formación de los recubrimientos de aluminio cuando se emplea la aleación Inconel 738 como sustrato metálico, es el resumido en la tabla 16.

Tabla 16: Tratamientos térmicos seleccionados para el proceso de fabricación de los recubrimientos PARTICOAT sobre aleaciones base níquel en dos etapas y en atmósfera de aire.

Material	Curado	Sinterización/Difusión
IN738	275 °C, 30min	950 °C, 50h

Cuando el proceso se lleva a cabo en estas condiciones, el recubrimiento obtenido presenta una elevada adherencia al sustrato metálico, elevado grado de contacto entre las partículas y zonas de difusión homogéneas y con anchuras de alrededor de 60-80 μm , que recubren por completo y aíslan del exterior al sustrato. La superficie de las partículas aparece cubierta de estructuras alargadas que crecen hacia el exterior, como puede apreciarse en la figura 59 y en mayor detalle en la figura 127. Estos "whiskers" o agujas cubren por completo algunas de las partículas, otras se encuentran parcialmente cubiertas, y otras sin embargo presentan una superficie lisa. Pero todas las partículas esféricas proceden del mismo suministro y han sido sometidas al mismo tratamiento térmico.

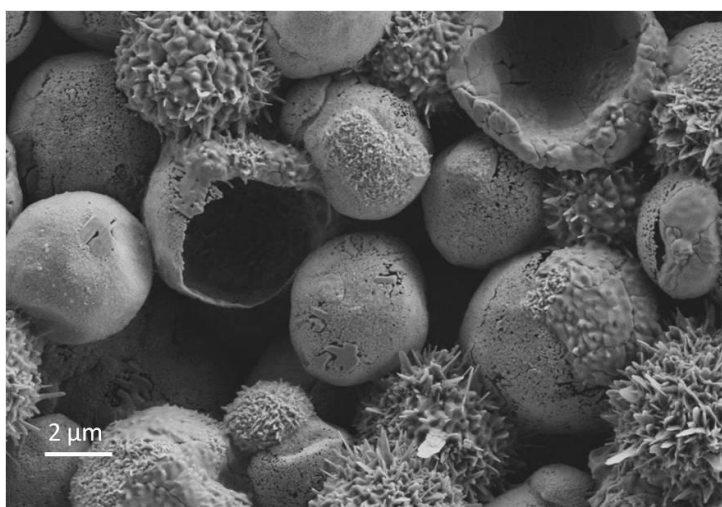


Figura 127: Micrografía electrónica de barrido de la superficie de la muestra obtenida mediante el recubrimiento de la aleación IN738 con Al (2-3) μm y sometida a un tratamiento térmico a 950 °C, 50 h

Al analizar la muestra mediante difracción de rayos X se identifican las fases γ , α y θ - Al_2O_3 , como se muestra en la figura 61. La fase γ - Al_2O_3 se describe en la literatura como una fase metaestable porosa con elevada concentración de defectos estructurales [143] (aunque se ha comprobado en experimentación previa que cuando se trata de partículas de aluminio con forma esférica, tras el proceso de oxidación esta fase es capaz de formar una película densa y homogénea sobre las mismas [131]). A temperaturas comprendidas entre 800-900°C comienza a formarse la transformación en fase α - Al_2O_3 , como se resume en la tabla 15. Según escribe N. N. Sibota, cuando esta fase cúbica (FCC) γ - Al_2O_3 , de alto desorden estructural, se transforma en la fase α - Al_2O_3 (de mayor densidad, debido a su estructura ordenada y empaquetamiento compacto hexagonal de los átomos de oxígeno), tiene lugar una reducción del volumen de un 13,8% [144]. Debido a esta contracción de volumen, pueden aparecer poros y micro grietas en la alúmina durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 [144]. Según V. Kolarik et al., esto podría dar lugar a que, el aluminio fundido contenido en el interior de las partículas fluya a presión a través de estas grietas y poros al ser sometido a la contracción de las partículas durante este proceso de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Al oxidar el aluminio inmediatamente después de su liberación, se explicaría la formación de estas estructuras en forma de agujas que crecen hacia el exterior (figura 127) [131].

La elevada energía superficial de las fases metaestables de la alúmina es la causante de su estabilización, y de que por tanto se formen habitualmente durante los procesos de formación de α -alúmina [53, 50, 55]. La reducción de la energía superficial que supone la ordenación estructural que tiene lugar durante la transformación en la fase α , es la que provoca la transformación de la estructura. En un primer lugar, a partir de las fases cúbicas iniciales (γ , η) forma una estructura monoclinica por desplazamiento. En segundo lugar y si la temperatura es suficientemente elevada, la estructura se reconstruye y se transforma de monoclinica a hexagonal, estructura del corindón. Según R-S. Zhou, se ha de considerar por este motivo la fase θ como la última de las fases metaestables que ha de aparecer en la secuencia de transformación [55]. Esta afirmación se comprueba en la tabla 15, donde se observa primero la formación de la fase γ y en segundo lugar la formación de la fase θ . Esto confirmaría el empaquetamiento sugerido por I. Levin durante las transformaciones, que cuando suceden a partir de fases amorfas o a partir de aluminio fundido ocurren desde la fase γ hasta la fase α pasando a través de la fase θ [50]. Esto implica una pequeña modificación del proceso establecido por V. Kolarik et al. ya que la transformación tiene lugar no entre las fases $\gamma \rightarrow \alpha$, sino que tendría lugar a través de las fases $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$.

En cualquier caso, queda claro que la transformación a fase α implica una ordenación estructural, desde las fases metaestables de estructura parcialmente ordenada hasta la estructura ordenada de la fase α , provocando una contracción del volumen y escapando el aluminio fundido contenido en el interior de las partículas. Esta teoría se confirma también tras el análisis del comportamiento frente a oxidación de las partículas del capítulo 6.1, donde se ha observado que la fase α aparece a partir de aproximadamente 800-850 °C. El fenómeno por el cual aparecen estas pequeñas agujas en la superficie se observa sólo en las

probetas formadas a temperaturas superiores a los 850 °C, lo cual puede observarse en las imágenes de superficie tomadas sobre las superficies de recubrimientos obtenidos a diferentes temperaturas mostradas en la figura 128.

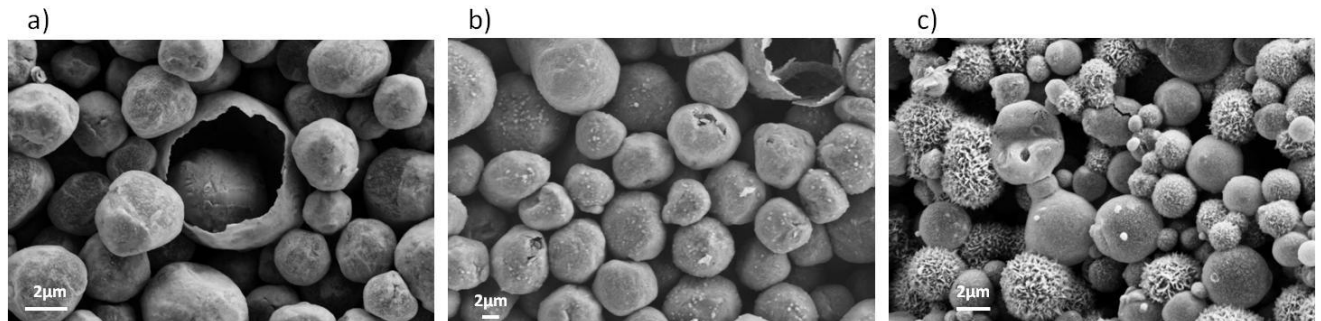


Figura 128: Micrografías obtenidas mediante MEB sobre la superficie del recubrimiento formado en aleación IN738 mediante tratamiento térmico a (a) 650 °C; (b) 750 °C y (c) 950 °C.

Las estructuras en forma de agujas aparecen a las temperaturas correspondientes a la transformación en α -alúmina. Por tanto esta transformación y su variación de volumen sería la responsable de la formación de estas estructuras. El modelo descrito por V. Kolarik et al. para justificar este efecto se muestra en la figura 129, y explicaría por qué diferentes partículas de un mismo lote de polvo de aluminio presentan diferente morfología superficial: Cuanto mayor es el contenido de aluminio en el interior de la partícula mayor será su liberación durante la compresión y por tanto, mayor superficie aparecerá cubierta por estas estructuras. A éste esquema habría que añadir tan sólo la formación de la fase θ como etapa intermedia.

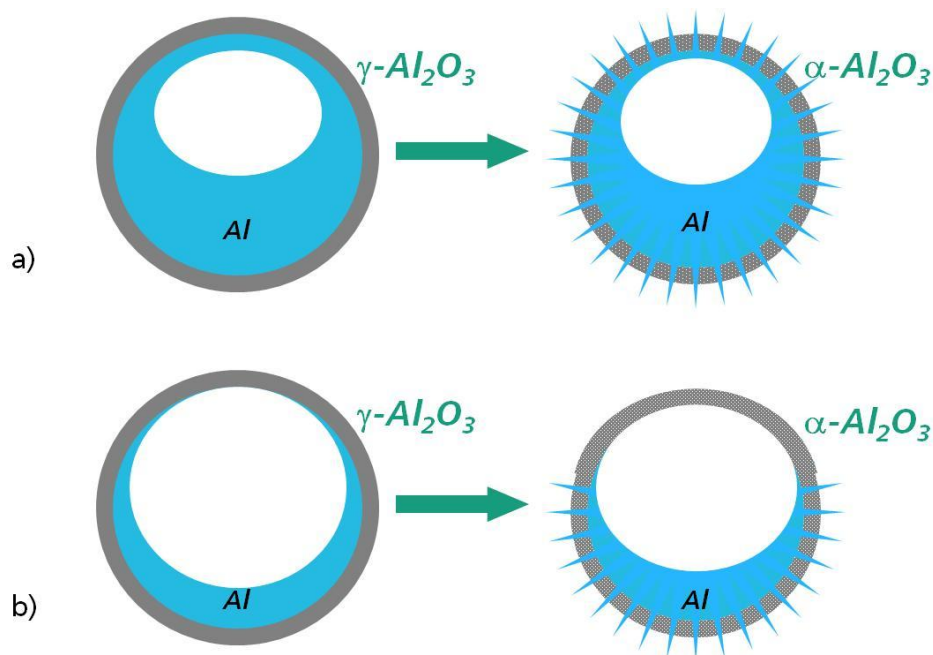


Figura 129: Representación esquemática de la formación de "whiskers" durante la transformación de fase $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del contenido remanente de aluminio (V. Kolarik, Oxidation of micro-sized spherical aluminum particles, Mat. Sci. Forum vol 696, pp. 290-295, 2011)

Observando el corte transversal de las muestras es posible realizar un análisis más profundo del sistema de recubrimientos. Los mapas de composición realizados sobre la muestra se representan en la figura 62, y confirman que el óxido de aluminio se forma tanto sobre las partículas como sobre la superficie del sustrato metálico. Las partículas de aluminio se transforman en esferas de óxido de aluminio y se desarrolla el TGO sobre el sustrato metálico. El aluminio aparece también a lo largo de la zona de difusión, confirmando que los intermetálicos NiAl que se identifican por DRX (figura 61) pertenecen a esta región de la muestra. En el caso de procesos de aluminización sobre aleaciones base níquel ha sido sugerido anteriormente que la distribución de los aluminuros de níquel a lo largo de la zona de difusión indican un crecimiento de los recubrimientos mediante procesos de contra difusión, con difusión externa del níquel e interna del aluminio [16, 37]. La zona de difusión se encuentra contenida y limitada por una fina capa donde se concentran precipitados de cromo, principalmente. Esta morfología confirma el mecanismo de reacción propuesto (figura 126), en el que la difusión ocurre no sólo hacia el sustrato sino también desde el sustrato hacia la superficie.

El análisis lineal de composición realizado a lo largo del corte transversal de la muestra y mostrado en la figura 63 confirma este resultado. Se observa mejor que las señales correspondientes a la alúmina (líneas roja y verde) se encuentran situadas directamente sobre la superficie metálica, indicando así que el sustrato se ha pasivado durante el proceso llevado a cabo gracias a este TGO formado tras el tratamiento térmico. Éste es un resultado prometedor, ya que uno de los requisitos necesarios definidos en el punto 1.5 para la obtención de un recubrimiento con efecto de barrera térmica, es la formación de un TGO, una película de óxido que favorezca la adhesión del recubrimiento al sustrato y tenga a su vez propiedades protectoras. El óxido de aluminio cumple con estos requisitos.

En la literatura se encuentra referido que aluminización llevada a cabo mediante otras técnicas diferentes, da lugar a resultados comparables a los obtenidos mediante el presente proceso llevado a cabo por aluminización mediante "slurries" formados por PEG en combinación con partículas esféricas de aluminio. En el caso de la aluminización de Inconel 738 por el método CVD llevada a cabo por A. B. Smith et al. a temperaturas de 1050 °C utilizando AlCl_3 como activador, se obtienen zonas de difusión de aproximadamente 20 μm de espesor [20]. La capa de difusión formada en las muestras obtenidas tras la experimentación realizada en esta Tesis doctoral presenta un espesor de alrededor de 100 μm , sin contar con la capa de partículas que posee un espesor de alrededor de 140 μm . Será necesaria una exposición mayor del recubrimiento para comprobar si este mayor espesor resulta beneficioso, y si permite proteger el sustrato en condiciones de operación. La capa obtenida en la aluminización llevada a cabo por A. B. Smith et al. presenta también una estructura bifásica como la obtenida en este ensayo (figura 59), compuesta por una zona externa formada principalmente por $\beta\text{-NiAl}$ y otra más interna compuesta por una mayor variedad de elementos en su composición y que gradualmente conduce a la microestructura del metal base. Este resultado es también equivalente con otros ensayos de aluminización

llevados a cabo por otras vías de producción "out-of-pack" [20], en los que la formación de zonas bifásicas está asociada a una difusión de níquel hacia la superficie del sustrato durante el tratamiento térmico, provocando la transformación de la estructura $\gamma+\gamma'$ de las zonas más internas de la superficie del sustrato, en la fase β o en una matriz γ' con variedad de fases contenidas en ella (aquellas insolubles en la fase β) [20].

6.2.3.2. *Formación de recubrimientos sobre aleaciones base hierro*

Cuando se trata de formar los recubrimientos sobre aceros inoxidable austeníticos, la etapa de sinterización/difusión es extremadamente sensible a la temperatura empleada en el proceso. A temperaturas inferiores a 550 °C en atmósfera de aire la difusión del aluminio no parece estar aún lo suficientemente activada térmicamente, ya que no hay indicios de la formación de la capa de difusión. A partir de 550 °C es posible observar ligeramente su aparición, y es a partir de aquí cuando se pone de manifiesto la sensibilidad del proceso. En experimentos llevados a cabo por debajo de los 650 °C los recubrimientos obtenidos presentan baja adhesión al sustrato metálico. Al analizar los cortes transversales se observa una fincapa de difusión formada entre el aluminio y los aleantes del metal, pero el recubrimiento se desprende con facilidad y presenta baja resistencia mecánica.

Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera de aire mediante un tratamiento térmico a 650 °C, se forman recubrimientos homogéneos y de gran adherencia, como se muestra en la figura 64, pero si la temperatura supera los 700 °C, los recubrimientos se desprenden del sustrato. Por ello el tratamiento térmico seleccionado para la formación de los recubrimientos de aluminio cuando se emplea la aleación 321 como sustrato metálico, es el que se resume en la tabla 17.

Tabla 17: Tratamientos térmicos seleccionados para el proceso de fabricación de los recubrimientos PARTICOAT sobre aleaciones base hierro en dos etapas y en atmósfera de aire.

Material	Curado	Sinterización/Difusión
321	275 °C, 30 min	650 °C, 5 h

La temperatura requerida para la formación de los recubrimientos sobre aleaciones base níquel es 950 °C, cerca de 300 °C por encima (tabla 16). Esta diferencia en la temperatura necesaria dependiendo del sustrato empleado, puede explicarse en función de las diferentes actividades que el aluminio presenta en función del entorno en que se encuentre. La actividad del aluminio en el sistema Fe-Al es mayor que la que presenta en el sistema Ni-Al [37]. Por tanto, la velocidad a la que puede difundir y dar lugar a la formación de las zonas de difusión será mayor en el caso de utilizar sustratos base hierro en los que haya de difundir a través de Fe-Al en lugar de a través de Ni-Al.

Publicaciones anteriores han demostrado que la oxidación de partículas de aluminio puede suceder mediante dos procesos diferentes en función de la temperatura. Por debajo del

punto de fusión la oxidación del aluminio tiene lugar por difusión del oxígeno a través del caparazón de alúmina que rodea a las partículas. Por encima de la temperatura de fusión del aluminio, la oxidación de las partículas ocurre a través de la difusión de ambas especies, oxígeno y aluminio, a través del óxido [126]. Este efecto podría explicar por qué los experimentos llevados a cabo por debajo de la temperatura de fusión del aluminio tienen lugar sin adhesión de las capas de partículas al sustrato. A estas temperaturas la oxidación de las partículas tiene lugar por difusión del oxígeno, pero la difusión del aluminio sólido es prácticamente despreciable. Las esferas no adquieren la estructura hueca sino una estructura sólida de óxido, ni tampoco puede llegar a formarse una capa de difusión entre las partículas y el metal base que proporcione un nexo de unión entre ambos, ya que el aluminio líquido no difunde hacia el exterior para dar lugar a la sinterización y adhesión.

El análisis composicional mostrado en la figura 66 indica la formación de una zona de difusión bifásica que también se aprecia en el mapa de composición de la figura 67, cuya composición en la zona más externa es de aproximadamente un 78,5% de aluminio, 15,5% de hierro, mientras que la zona más interna contiene aproximadamente un 71% de aluminio, 21% de hierro. Cromo y níquel se encuentran en menor porcentaje y apenas varían entre ambas zonas. Si observamos los datos mostrados en la tabla 2 del capítulo 1.3.2.4 sobre aluminuros de hierro, un porcentaje atómico de aluminio comprendido entre 70-73% correspondería a la fase Fe_2Al_5 , mientras que porcentajes atómicos de aluminio comprendidos entre 74,5-76,6% de aluminio corresponden a la fase FeAl_3 . Siguiendo estos datos, la capa de difusión bifásica formada al producir los recubrimientos sobre aleaciones base hierro debería estar compuesta por una primera zona rica en aluminio (FeAl_3) y una segunda zona más pobre en aluminio (Fe_2Al_5) (figura 130). Esto confirma el mecanismo de formación de las capas establecido, mostrado en la figura 126, y permite a su vez predecir el comportamiento posterior del recubrimiento en base a las propiedades conocidas de estos materiales intermetálicos.

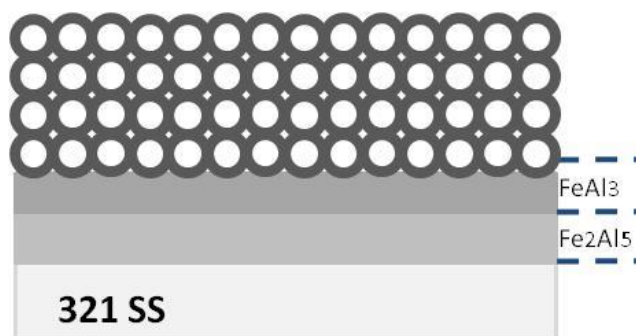


Figura 130: Representación esquemática de la zona de difusión resultante mediante el mecanismo de reacción propuesto para la formación de los recubrimientos

Aluminización sobre hierro puro o sobre aleaciones Fe-Cr dan lugar principalmente a la formación de la fase Fe_2Al_5 , como indica la experimentación llevada a cabo por el grupo de K. Murakami et al. [27]. Sin embargo, al aluminizar aleaciones base Fe-Cr-Ni como es el caso en los aceros austeníticos, es posible detectar la formación de una capa de FeAl_3 que no se

forma en otro tipo de aleaciones [27]. Esto parece estar influenciado por el tipo de aluminización empleado, ya que en el caso de aluminización mediante "slurries" de aluminio llevado a cabo por A. Agüero et al., se forma una capa externa de Fe_2Al_5 y una fina capa de FeAl entre la zona de difusión y el sustrato [63]. Aluminización mediante partículas esféricas de aluminio y manteniendo la capa superior que sirve de reserva de aluminio, se forman zonas de difusión con mayor contenido en aluminio. De los datos termodinámicos obtenidos por E. G. Ivanov [141] se deduce que la energía libre de formación del FeAl_3 es la más negativa de entre las posibles fases sólidas que pueden formarse. Sin embargo, es la fase Fe_2Al_5 la primera cuya formación detecta en los procesos de aluminización [27]. La velocidad de la reacción crecimiento cuando se introduce el sustrato base hierro en aluminio fundido de ambas especies se ha definido como $2.2 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{seg}$ para la fase Fe_2Al_5 y $2.1 \times 10^1 \mu\text{m}^2/\text{seg}$ para el FeAl_3 . Esto se debe a las diferentes propiedades de difusión de ambos compuestos, siendo los valores del coeficiente de interdifusión a 1000°C , $4.74 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{seg}$ para el Fe_2Al_5 y $1 \times 10^1 \mu\text{m}^2/\text{seg}$ para el FeAl_3 [27]. Es posible que el proceso pueda explicarse por la existencia de dos reacciones de formación paralelas. En la primera, la zona compuesta por Fe_2Al_5 se forma al difundir aluminio hacia el sustrato metálico, rico en diferentes elementos de aleación que provocan que la fase formada no tenga una composición de mayor concentración de aluminio que Fe_2Al_5 debido a la existencia de un gran número de reacciones secundarias y a la barrera que el cromo supone frente a la difusión del aluminio. En la segunda, el aluminio fundido que difunde hacia el metal, al hacerlo en una gran cantidad y ser la temperatura del proceso mucho menor que en el caso de las aleaciones base níquel, no difunde por completo hacia el interior del sustrato sino que parte se va depositando y acumulando sobre la superficie metálica. En este caso, son los elementos de aleación del sustrato metálico los que difunden hacia la superficie para reaccionar con este aluminio, dando lugar por ello a la formación de aluminuros pero aún más ricos en aluminio al ser esta la base sobre la que se forman.

Un aspecto interesante en los patrones de difracción de rayos X obtenidos sobre muestras en las cuales el recubrimiento se ha desprendido del sustrato, es que ha sido detectado FeAl . Si este compuesto perteneciese a la zona de difusión, refutaría el posible mecanismo de reacción propuesto en la figura 130. Pero al no corresponder con el porcentaje atómico proporcionado por EDX, es posible que la aparición de este compuesto FeAl en los patrones de difracción tenga lugar por razones diferentes. La difusión tiene lugar no sólo desde las partículas hacia el metal base, sino también desde el metal base hacia el aluminio. En los mapas de composición mostrados en la figura 131, se detecta hierro contenido en el interior de las partículas más cercanas a la superficie metálica. Al difundir el aluminio rápidamente hacia el metal y oxidar también rápidamente, no queda en estas partículas en contacto con el metal aluminio suficiente como para que tenga lugar la formación de los aluminuros de hierro más ricos en aluminio. Puede explicarse así por qué se detectan aluminuros de hierro pobres en aluminio fuera de la zona de difusión.

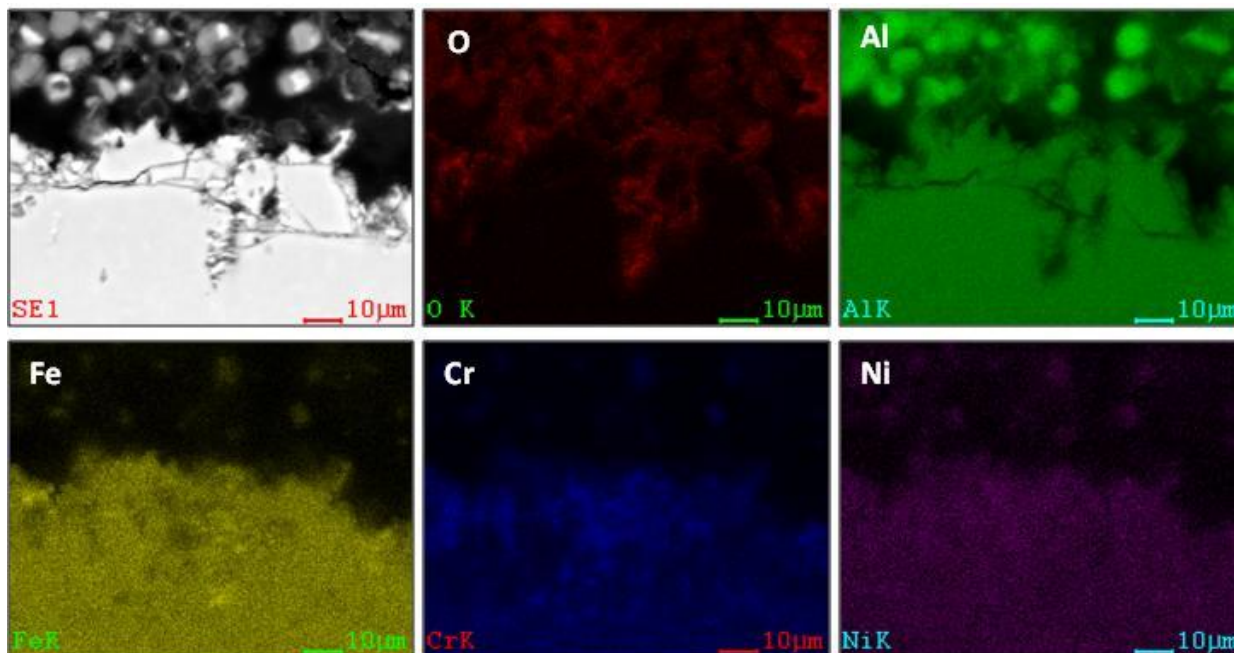


Figura 131: Mapa de composición del corte transversal en un recubrimiento obtenido sobre aleación 347 cubierto con partículas de Al tras un tratamiento térmico de 700 °C, 30 minutos.

La segregación de precipitados de cromo observada en la figura 62 es habitualmente observada en procesos de aluminización de sustratos con contenido en níquel y aluminio, debido a la baja solubilidad de que este elemento posee en ambos. El cromo tiene una difusión en hierro similar a la del propio hierro. Difunde con facilidad en estructuras BCC, pero al encontrarse con el níquel y el aluminio, tanto la difusión del cromo como la del hierro se ven reducidas [27]. La difusión del cromo es prácticamente igual a la del hierro en estructuras BCC, pero a diferencia del cromo, el hierro puede difundir a través del aluminio y del níquel por fenómenos de sustitución [145]. El níquel provoca desorden en la estructura del hierro, impidiendo así la difusión del cromo a su través [27]. La baja solubilidad del cromo en aluminio también contribuye, provocando así la aparición de precipitados de cromo. La existencia de esta barrera de precipitados de cromo limita a su vez la difusión del aluminio y del níquel hacia el sustrato, ya que una mayor concentración de cromo modifica el diagrama Fe-Cr-Ni [27]. Así, su presencia puede ayudar a contener la capa de difusión durante mayor tiempo. Este efecto ha sido ya mencionado en anteriores publicaciones, como en el caso de B. Rannou et al. [146]

6.2.3.3. Efecto de formación de paredes finas

En el capítulo anterior se ha descrito cómo al someter a las aleaciones base hierro a tratamientos térmicos en aire, cuando la temperatura se encuentra entre 550 °C y 650 °C, dan lugar a recubrimientos que no presentan adherencia al sustrato, a pesar de dar lugar a zonas de difusión entre las partículas y el sustrato. La resistencia es baja, y cualquier mínimo impacto supone la separación del recubrimiento y el metal. Este efecto también se observa tras el tratamiento térmico aplicado a las partículas de mayor tamaño, entre 30-50 μm, como ha sido ya reportado por este grupo de trabajo [147].

En estos casos, parece que son las partículas en contacto directo con la superficie del sustrato las primeras en sufrir los procesos de difusión. Casi exclusivamente, el aluminio contenido en estas partículas difunde hacia el sustrato, por lo que las partículas más internas quedan rodeadas de una delgada capa de óxido en su superficie. Estas esferas de paredes delgadas son fáciles de romper ante cualquier tipo de esfuerzo, por lo que a pesar del buen aspecto de las muestras tras su obtención, los recubrimientos se desprenden con facilidad.

Este fenómeno puede verse representado en la figura 132. Fue previamente observado para el caso de las partículas de mayor tamaño, y ha sido desde entonces denominado como "efecto de paredes finas" [147].

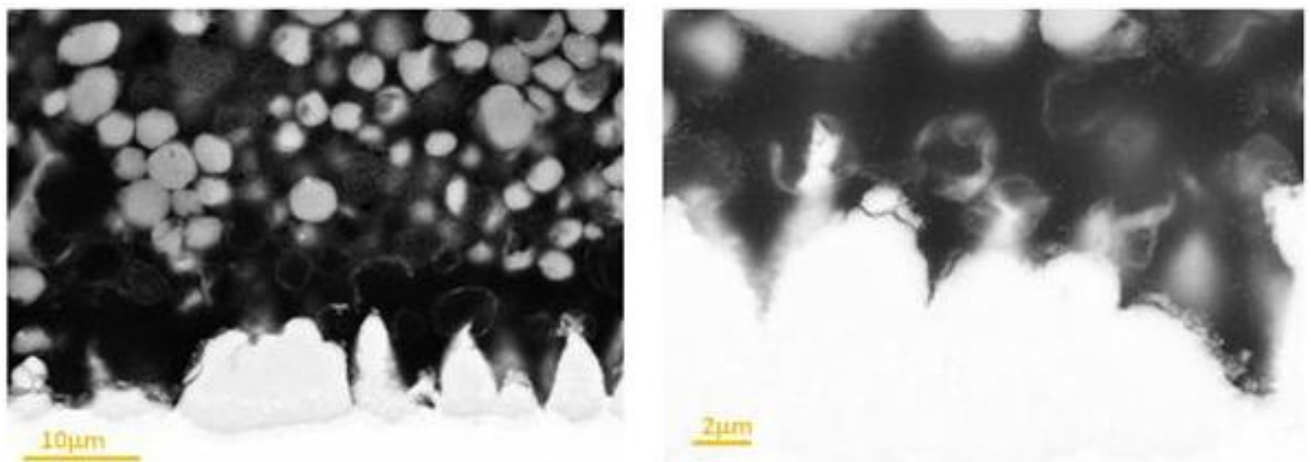


Figura 132: Micrografías electrónicas de barrido a diferentes aumentos del corte transversal en un recubrimiento obtenido sobre aleación 347 cubierto con partículas de Al 5 μm a 600 °C durante 1 hora, mostrando la película de esferas huecas de paredes finas formada entre el sustrato y el recubrimiento.

A pesar de que la formación de esferas huecas de paredes finas junto a la superficie tiene un efecto perjudicial, ya que provoca un mayor grado de desprendimiento del recubrimiento, este fenómeno es de gran importancia a la hora de establecer el mecanismo de formación del recubrimiento y de difusión del aluminio. La figura 132 revela cómo la superficie de la capa de difusión está formada por unas estructuras alargadas, canales de difusión directamente conectados cada uno con una de las esferas vaciadas. Ello implica que durante el proceso de formación de las capas se aporta material nuevo al sustrato. La zona de difusión se forma hacia el interior del sustrato metálico, pero al mismo tiempo crece también hacia el exterior. Debido a esto la concentración de aluminio será diferente en ambas zonas, explicando por qué la formación de las capas por este método da lugar a zonas de difusión bifásicas.

Una de las zonas, la más alejada de la capa de partículas, se forma a partir de la difusión del aluminio a través de los elementos de aleación del sustrato metálico. La segunda zona se forma cuando el aluminio fluye desde el interior de las partículas y se deposita sobre el sustrato, siendo los elementos de aleación de el metal base los que han de difundir hacia la superficie.

El mecanismo propuesto para este fenómeno se observa de forma esquemática en la figura 133. En la mitad izquierda numerada como 1, se representa el estado inicial durante el cual el aluminio contenido en las partículas en contacto directo con el sustrato metálico difunde hacia el sustrato metálico, creando una zona rica en aluminio sobre éste. En la mitad derecha de la figura numerada como 2 se representa el mecanismo posterior, en el cual a partir de este aluminio depositado, se forma la capa de difusión formada por intermetálicos de hierro y aluminio, y comienza a llegar a la zona de difusión el aluminio contenido en las partículas más alejadas de la superficie.

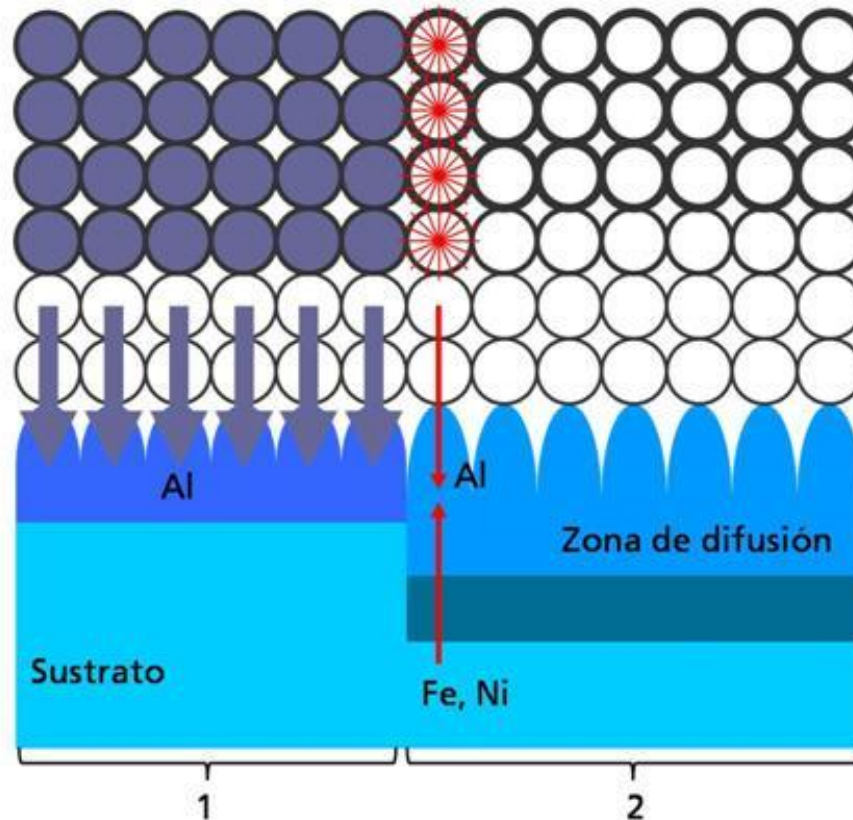


Figura 133: Mecanismo esquemático de formación de la capa de partículas de paredes finas durante el proceso

Este fenómeno puede intuirse mejor cuando es observado desde la superficie. En la figura 134 se distinguen las partículas huecas situadas sobre cada canal de difusión, sobre la superficie del sustrato son las partículas que quedan adheridas al sustrato tras el desprendimiento de la capa de partículas de la muestra.

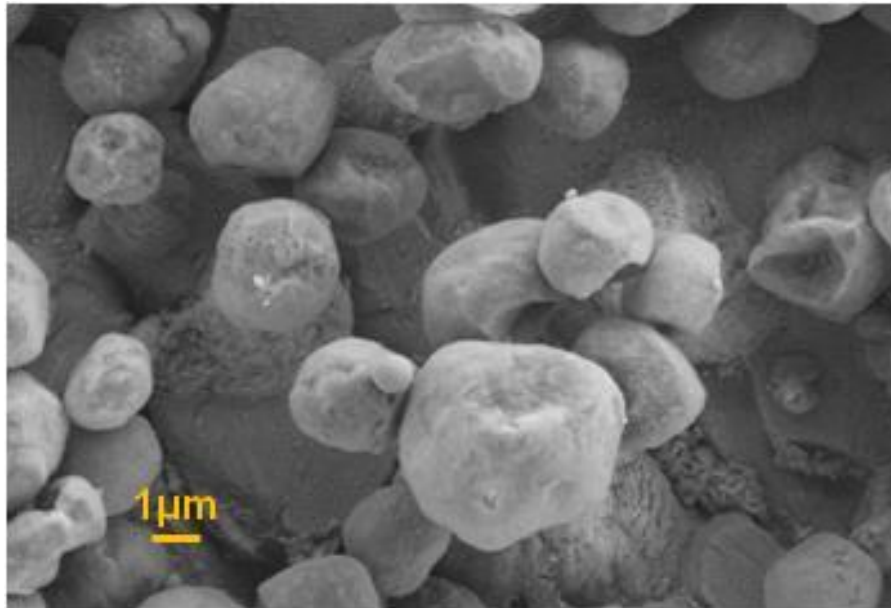


Figura 134: Micrografía electrónica de barrido de superficie en un recubrimiento obtenido sobre aleación 347 cubierto con partículas de Al 5 μm a 600 °C durante 1 hora, mostrando las esferas huecas de paredes finas conectadas al sustrato metálico.

La figura 131 muestra los mapas de composición obtenidos para un recubrimiento en el que aparecen esferas huecas de paredes finas en la superficie. Simultáneamente a la difusión del aluminio hacia el sustrato, tiene lugar también la difusión de los elementos de aleación hacia la superficie, estos mapas de composición revelan que tanto níquel, hierro y cromo aparecen en pequeñas cantidades contenidos en las esferas del recubrimiento cercanas a la superficie metálica.

Este efecto de paredes finas ha de tenerse en cuenta para posteriores investigaciones en el campo de la aluminización. Al conocer este efecto, es posible controlar en qué condiciones la capa de partículas se desprenderá del sustrato metálico seccionándose exactamente por aquellas partículas más cercanas a la superficie del metal base. Este conocimiento proporciona el poder de fabricar piezas aluminizadas con o sin la capa superior de partículas. En los casos en los que se desee llevar a cabo una aluminización común y que no interese el recubrimiento superior de partículas, será posible eliminarla con facilidad gracias a este efecto [147].

Una posible explicación a que este fenómeno se observe tan sólo en el caso de las partículas de mayor tamaño o en el caso de temperaturas menores a 650 °C se trata de dar a continuación.

Que este efecto aparezca para tamaños de partículas mayores puede explicarse en función del comportamiento frente a oxidación de las partículas esféricas de aluminio observado en el capítulo 6.1. Las partículas más pequeñas sufren los procesos de oxidación a mayor velocidad y por lo tanto, cuanto mayor es el diámetro de partícula, menor será el espesor de la película de óxido formada en relación al volumen total de partícula. Cuando el tamaño utilizado es 30-50 μm , la capa de óxido superficial que rodea la esfera es muy reducido en

relación a su volumen, en comparación con la mayor cantidad de aluminio líquido que aún queda remanente en su interior. Éste puede difundir con más facilidad desde las partículas en contacto directo con el sustrato metálico, pero al ser el diámetro mayor, existe un menor número de puntos de contacto entre partículas, necesarios para que los procesos de difusión del aluminio desde las esferas más alejadas del metal tengan lugar. Así se explica que las partículas más cercanas al metal se encuentren huecas casi en su totalidad, ya que el aluminio que contienen fluye hacia el metal con facilidad, mientras que las más alejadas de la superficie metálica presentan gran contenido en aluminio tras el tratamiento térmico, ya que no disponen de caminos de difusión suficientes para liberar al aluminio hacia el sustrato.

En el caso de que la temperatura del proceso se encuentre por debajo de la temperatura de fusión del aluminio (640 °C aproximadamente), el aluminio no se encuentra fundido o al menos reblandecido, y por tanto no se está aportando la energía de activación necesaria para que los procesos de difusión tengan lugar. A pesar de estar el proceso de difusión ligeramente activado a temperaturas superiores a los 550 °C, antes de alcanzar los 650 °C esta energía no es suficiente para una total activación del proceso y es posible tan sólo la difusión a cortas distancias, sólo entre las partículas que tengan contacto físico directo con el metal del sustrato a través del cual han de difundir. Por ello también aparece en estas condiciones el efecto de formación de paredes finas.

6.2.4. Estudio de la influencia del tamaño de partícula

6.2.4.1. *Tamaño de partícula Vs tratamiento superficial del metal base*

El estudio del efecto del grado de pulido superficial busca como fin evaluar si las partículas se adaptan mejor al sustrato en función de la rugosidad inicial de la superficie metálica.

La superficie de la muestra ha de ser limpiada cuidadosamente antes del proceso para eliminar posibles restos de grasa y suciedad, y pulida hasta un grado definido para obtener la rugosidad deseada. Estos tratamientos superficiales suelen estar especificados en las diferentes normas de construcción, y pueden basarse en una preparación de la superficie tanto mecánica como manual. Por lo general las superficies se someten al proceso conocido como chorreado, método para el tratamiento de superficies metálicas que vayan a ser pintadas o recubiertas, que consiste en la eliminación de las costras de óxido o materiales extraños mediante el uso de abrasivos (generalmente arena) impulsados a través de boquillas o discos centrífugos, hasta el grado que haya sido especificado [9]. Para aproximar este proceso a escala de laboratorio, se ha llevado a cabo el pulido de las muestras mediante papel de forma que el resultado sea no direccional para que así se asemeje al resultado obtenido por impacto con arena. Pero precisamente debido a que el pulido se hace de forma que se evite la aparición de rugosidad con orientación preferencial, y a que la zona de difusión crece no sólo hacia el interior del sustrato sino que también se crea sobre su superficie ocultando la rugosidad original, no es posible comprobar visualmente cuál de los diferentes caminos permite una mejor adaptación de las partículas al sustrato. Sí puede afirmarse tras una primera evaluación de los resultados mostrados en la tabla 11 que una

mayor adhesión se obtiene en todos los casos mediante la utilización de pulido igual o más fino que 500 SiC. Los resultados obtenidos mediante el uso de la microscopía confocal sobre las muestras pulidas antes de ser recubiertas, permiten obtener una mayor información acerca de su morfología y rugosidad.

La rugosidad superficial de una pieza consiste en las finas irregularidades de la textura superficial originadas por la acción del proceso de fabricación o tratamiento superficial [148, 149]. Su tamaño y frecuencia establece la calidad de la superficie, calidad definida en función de la aplicación final [149]. Las especificaciones y manufactura de una superficie requieren una rigurosa interacción entre las propiedades metalúrgicas de la superficie, las condiciones de maquinabilidad y el método de ensayo de la medida de la rugosidad. Se necesitan también tanto un estudio del comportamiento de la superficie como de la estructura metalúrgica de la misma, pues ambos factores influyen en la calidad de la superficie maquinada. Así por ejemplo, en estructuras en que los fallos por fatiga pueden afectar su superficie o en casos de corrosión bajo tensiones se hace imprescindible junto con las condiciones metalúrgicas un estudio de la rugosidad más conveniente [148]. Para la deposición de recubrimientos o pintado, la preparación de las superficies es uno de los parámetros que influencia el proceso es el acabado superficial del sustrato a recubrir [149]. El sistema de recubrimiento requiere un sustrato metálico cuya superficie facilite en primer lugar el contacto mecánico. La presencia de rugosidad superficial sirve de anclaje para las partículas, provee de caminos de difusión para el aluminio y aumenta el número de puntos de contacto entre las partículas y el sustrato, mejorando así los fenómenos de difusión. Debido a ello puede explicarse que grados de pulido muy finos, como es el caso del pulido hasta grado 1200 SiC, den lugar a una adhesión más pobre. En el caso de la formación de recubrimientos (TiN) llevado a cabo por D. Kakas et al., los resultados han revelado que la rugosidad no sólo es un factor influyente sino que existe además un valor óptimo de la rugosidad por debajo del cual se incrementa la adhesión del recubrimiento, y por encima del cual la adhesión disminuye a medida que el valor de la rugosidad aumenta [150]. Una rugosidad demasiado alta puede tener efectos negativos en la adhesión, ya que una mayor superficie requiere una mayor cantidad de "slurry" para formar recubrimientos lisos, con superficie homogénea. Da lugar a una mayor altura de picos a valles, y al aumentar el área superficial del material se aumenta también su reactividad, favoreciendo la oxidación superficial que puede también dificultar la adhesión [149]. En el caso de utilizar un grado de pulido más grueso, los resultados revelan que se dificulta el contacto de las partículas con el sustrato, desprendiéndose tras el tratamiento térmico como refleja la figura 68. En esta imagen se observa la diferencia de adherencia utilizando el mismo tamaño de polvo de aluminio y variando únicamente el grado de pulido superficial. Pulido intermedio (figura 68 b, 500 SiC) proporciona una gran adhesión al sustrato metálico, mientras que en la imagen del corte transversal es posible apreciar que mediante pulidos más bastos (figura 68 a, 120 SiC) no se alcanza un contacto correcto entre las partículas y el metal.

6.2.4.2. *Influencia del tamaño de partícula en la calidad del recubrimiento*

Una vez definido el grado de rugosidad 500 SiC como el más adecuado para llevar a cabo la formación del recubrimiento superficial, el análisis de la influencia del tamaño de partícula ha podido ser llevado a cabo. Teniendo definidos todos los parámetros, sólo queda decidir qué rango de partículas se ha de utilizar. Ello llevaría a definir finalmente el método de producción del recubrimiento.

Para conseguir un empaquetamiento de las partículas más efectivo, éstas han de tener el tamaño más pequeño que sea posible. Sin embargo, cuanto menor es el tamaño de partícula mayor el área superficial específica y por tanto mayor es la reactividad, lo cual no resulta conveniente. Por todo esto, una vez establecido el tratamiento térmico ha de definirse el tamaño de partícula más adecuado para la fabricación de las capas protectoras, y cómo ha de ser aplicado (sólo o combinado). Una gran variedad de rangos de tamaño de las partículas de aluminio se encuentra disponible, y ha de ser determinado cuál de ellos o qué distribución de tamaños resulta en capas de mayor resistencia y adhesión al sustrato. Los resultados mostrados en la tabla 11 permiten a simple vista descartar el uso de los tamaños más pequeños de partícula, aquellos con tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$, ya que aparecen desprendidos en todos los casos. Éstos forman "islas" o protuberancias tras el tratamiento térmico, que crecen hacia el exterior del sustrato metálico como se muestra en la figura 70. Investigación previa indica que partículas de aluminio esféricas de tamaño nanométrico, cuando son sometidas a calentamiento pueden sufrir daños en el caparazón de alúmina que las recubre y mantiene su forma. Este tipo de daño térmico en la capa de alúmina en el rango de temperaturas de fusión del aluminio ha sido estudiado por A. Rai et al., el cual afirma que los recubrimientos de alúmina que envuelven a las partículas se rompen cuando el aluminio contenido en su interior funde. Tras medir la densidad del aluminio líquido ($2,4\text{ g/cm}^3$) y compararla con la del aluminio sólido ($2,7\text{ g/cm}^3$), A. Rai define que la fusión del aluminio provoca una expansión en su volumen del 12%. Esto da lugar a la coalescencia parcial de las diferentes nano partículas, que pierden su forma y funden entre sí [123]. El grado de sinterización es por lo tanto muy elevado, lo que hace suponer que tras el tratamiento térmico los recubrimientos tendrán una elevada rigidez y una reducida porosidad. El crecimiento de la zona de difusión tiene lugar en puntos localizados del sustrato, no presentando ninguna continuidad debido a que la mayor parte del aluminio se consume rápidamente en la formación de su óxido, no llega apenas a alcanzar el metal base. El crecimiento de la zona de difusión puntual y perpendicular a la superficie, probablemente empuja la rígida capa de partículas hasta desprenderla.

Las partículas de mayor tamaño por otra parte, parecen favorecer los fenómenos de sinterización entre las partículas. Los puntos de sinterización crecen, como se muestra en la figura 71. Dan lugar a capas de difusión con una distribución más homogéneas que en el caso de las partículas de menor tamaño, pero aún muy finas y discontinuas en algunas zonas. En esta figura puede también observarse el efecto de formación de esferas huecas de paredes finas. La difusión puede ocurrir entonces a partir del aluminio contenido en las

esferas que están en contacto directo con la superficie del sustrato. Como se expresó en el punto 6.2.3.3, al tener estas partículas un tamaño mayor, tienen menor número de puntos de contacto y por tanto menor número de posibles caminos de difusión.

Cuando se utilizan tamaños de partícula intermedios se obtiene la relación más adecuada entre sinterización y difusión, de forma que al utilizar los polvos con tamaño medio de partícula de 5 μm o de 2-3 μm el recubrimiento queda fuertemente adherido al sustrato, como se muestra en la figura 72. Es por ello que se descarta para el desarrollo de este proyecto la utilización de partículas de tamaños inferiores a 1 μm , así como de partículas excesivamente grandes.

En el caso del inconel, los experimentos llevados a cabo con los tamaños de partícula que dan lugar a las capas con mejores propiedades en aceros austeníticos han sido reproducidos, dando lugar también a recubrimientos adherentes y homogéneos. Es posible que el efecto del tamaño de partícula varíe cuando se trata de otro sustrato metálico. En el caso de aluminizar mediante partículas de aluminio de diferentes tamaños la superficie en níquel puro y Ni20Cr, G. Bonnet et al. afirma que el tamaño de partícula no tiene influencia sobre el resultado obtenido [2].

En otros casos, la aluminización mediante "slurries" formados por partículas de aluminio sobre aleaciones metálicas ha sido llevada a cabo en ocasiones anteriores con diferentes parámetros y métodos, no resultando con éxito por lo que se acaba de explicar. En la experimentación llevada a cabo por P. Visuttipitukul et al. por ejemplo, se trató de aluminizar IN 738 mediante partículas de aluminio de 160 μm de tamaño y tratando la superficie hasta un grado 4000 SiC. El resultado en este caso fue una aluminización irregular, no homogénea y en forma de nódulos formados por intermetálicos de Ni-Al [30]. Este es un resultado que corrobora la importancia que la combinación morfología superficial frente al tamaño de partícula tiene sobre el resultado final. En el caso de P. Visuttipitukul, al ser el acabado superficial extremadamente fino no se facilita la difusión del aluminio. La rugosidad superficial debe ser adecuada al tamaño de partícula empleado, para que un mayor número de puntos de contacto se establezcan entre el material base y las partículas de aluminio, facilitando los procesos de difusión (explicado en el capítulo 6.2.4.1). El tamaño de partícula tiene a su vez gran influencia en el resultado, ya que un tamaño de partícula mayor implica una reducción del número de puntos de contacto con el metal base y entre las partículas, y ambos fenómenos en combinación dan lugar a una difusión escasa e irregular.

6.2.4.3. *Tamaño de partícula: Combinaciones*

Debido a las diferentes características que el recubrimiento presenta en función del tamaño de partícula de aluminio empleado, resultó la idea de combinar este efecto en provecho de la investigación. De la observación de los resultados obtenidos tras los experimentos llevados a cabo respecto a la combinación de tamaños y resumidos en la tabla 12, y antes de que un análisis más profundo del comportamiento de las partículas en función de su tamaño fuera

llevado a cabo, fue establecido en un primer momento que partículas de mayor tamaño dan lugar a mejor adhesión y sinterización (figura 71) pero pobres zonas de difusión. Partículas de tamaño nanométrico desembocan en el desprendimiento de todas las muestras, y partículas de tamaños intermedios forman recubrimientos de gran adhesión, aunque con menor grado de sinterización (figura 72). Por este motivo se ha concluido que quizá, combinando efectos, sería posible obtener recubrimientos de gran adhesión al sustrato con un mayor grado de sinterización entre las partículas.

Se han decidido dos posibilidades para combinar los tamaños. Ambas se muestran de forma esquemática en la figura 74. Mediante la deposición de recubrimientos *dúplex*, en las que las capas de partículas de diferentes tamaños se depositan en estratos, se espera un mayor grado de sinterización y un mayor contenido en aluminio en la capa superior, formada por partículas de mayor tamaño, y una capa de difusión de mayor espesor proporcionada por las partículas de tamaño intermedio. En el caso de resultar satisfactorio, se trataría de un recubrimiento fuertemente adherido, con un elevado grado de cohesión entre las partículas y un mayor tiempo de vida gracias a que las partículas de mayor tamaño retienen aluminio durante más tiempo.

Por otra parte, la deposición de recubrimientos *multi-tamaño* se basa en el mismo concepto de combinación de las propiedades de las partículas de diferente tamaño, pero en este caso las partículas se mezclan y se depositan de forma conjunta, en un rango de tamaños comprendido entre 1-20 μm . Esta aproximación presenta una primera ventaja frente a los recubrimientos dúplex, y es que requiere un único paso para su producción. Los recubrimientos dúplex precisan de una etapa de deposición y secado del vehículo líquido por estrato de partículas depositado. En este caso se obtienen recubrimientos también fuertemente adheridos al sustrato y zonas de difusión amplias y homogéneas.

Los resultados tras la aplicación de los recubrimientos con combinación de tamaños son en ambos casos satisfactorios. Tras la combinación de las propiedades presentadas por los distintos tamaños de partícula, se obtienen recubrimientos con propiedades de adhesión superiores a los obtenidos tras la utilización de partículas de tamaño único o en un único rango de tamaños.

En el caso de los recubrimientos dúplex se observa, que no es posible cualquier combinación de partículas para dar lugar a recubrimientos estables. Capas de partículas de distinto tamaño que difieran en más de 2-3 μm dan lugar a desprendimiento de los recubrimientos, seccionándose visiblemente los diferentes estratos. Esto puede ser debido a que tras los fenómenos de sinterización o compactación del recubrimiento, la contracción que sufren las diferentes capas aplicadas es diferente en función del tamaño de partícula. Como se ha explicado anteriormente, partículas de tamaño en el rango nanométrico dan lugar a fenómenos de oxidación tan rápidos, que prácticamente la totalidad del aluminio se consume durante la formación del recubrimiento de alúmina, no permitiendo la difusión del aluminio líquido en grado comparable al de partículas de mayor tamaño. Las partículas de

mayor tamaño se rodean al contrario por corazas de óxido de menor espesor en comparación con su volumen, manteniendo más aluminio fundido en su interior tras el proceso de formación de los recubrimientos. La cantidad de aluminio contenido en las partículas será mayor cuanto mayor sea el tamaño de las partículas. Estas partículas de mayor tamaño dan lugar a recubrimientos que presentan mayor grado de sinterización bajo el mismo tratamiento térmico, debido a la presencia de mayor cantidad de aluminio líquido disponible (sinterización mediante fase líquida). Pero sin embargo, dan lugar a zonas de escasa difusión (figura 71). Las partículas con tamaños intermedios han demostrado tras los resultados discutidos en los capítulos anteriores, proporcionar recubrimientos con mayor adhesión al sustrato, como es el caso de los experimentos llevados a cabo con partículas de tamaños alrededor de 5 μm (figura 72).

La combinación de partículas en estratos, cuando el tamaño de éstas es demasiado diferente, da lugar por tanto a una contracción del volumen de ambas capas dispar durante los procesos de sinterización. Ésta compactación desigual de las capas, en combinación con las tensiones que supone la expansión y contracción del metal durante el tratamiento térmico, deriva finalmente en la desunión de los distintos estratos que componen el recubrimiento.

Cuando se aplican recubrimientos dúplex con tamaño de partícula entre capas no mayor de 5 μm , se obtienen recubrimientos de gran adherencia tras el tratamiento térmico de formación (figura 75). Mediante la mezcla de partículas (multi-tamaño), se obtienen también recubrimientos de fuerte adhesión al sustrato y con anchas capas de difusión (figura 76). En principio se puede pensar que ambas aproximaciones prometen dar lugar a resultados favorables tras su exposición a largos plazos. El comportamiento que ambas aproximaciones presentan tras su posterior investigación se discutirá más adelante, en el apartado 6.3 acerca del comportamiento de los diferentes recubrimientos.

6.2.5. Influencia de la adición de boro en la adhesión de los recubrimientos.

La formación de un recubrimiento estable y adherente formado por partículas huecas de alúmina depende no sólo de la formación de una zona de difusión estable, sino también de la formación de puentes de sinterización entre las partículas durante el tratamiento térmico. Sin embargo, la estabilidad de la película de óxido de aluminio formada sobre las esferas de aluminio dificulta el contacto entre las partículas, por lo que los procesos de sinterización se ven limitados [120]. Por lo general, los procesos de sinterizado van precedidos de una compactación previa del material, que no es posible llevar a cabo en este caso ya que las partículas se deformarían. Es de suma importancia que la forma esférica de las partículas se mantenga durante el proceso si se pretende lograr aislamiento térmico proporcionado por el aire contenido en las esferas huecas [93]. Ha de tenerse también en cuenta que los procesos de sinterización se ven favorecidos o activados a alta temperatura, pero en el caso de la utilización de las aleaciones base hierro en este proyecto, las temperaturas se encuentran

alrededor de los 600-650 °C, temperatura que puede considerarse baja para procesos de sinterización de alúmina.

Para mejorar o potenciar los fenómenos de sinterización de partículas de aluminio a pesar de esta capa de óxido que las recubre, existen diversas posibilidades. En el caso que nos ocupa la capa de óxido superficial es conveniente a pesar de dificultar los procesos de sinterización. Sin esta envoltura rígida de alúmina, al llegar a 650°C el aluminio fundiría y se perdería la forma esférica de las partículas. Por estas razones, se ha estudiado la posibilidad de mejorar el grado de sinterización mediante la presencia de una fase líquida en lugar de tratar de sinterizar las partículas recubiertas por óxido de aluminio. En presencia de atmósfera oxidante y tratándose de aluminio, la sinterización de las partículas puede lograrse a través de la formación de una fase líquida en la superficie [140, 151]. Para ello, es necesaria la presencia de un líquido que sea capaz de mojar a las partículas de alúmina [152]. Sin embargo, los óxidos metálicos de alto punto de fusión, como es el caso de la alúmina son difíciles de mojar por metales líquidos generalmente, y su tendencia a ser mojados decrece al hacerse más negativa su calor de formación, lo que hace poco probable que el aluminio líquido sea capaz de mojar correctamente a las partículas de alúmina [151, 153, 154]. Por ello, se hace necesario que la sinterización en medio líquido tenga lugar bien a través de un líquido que no sea un metal fundido, o mediante la adición de aditivos capaces de reducir la alúmina y liberar así al aluminio.

Para la reducción de la alúmina es común la utilización de magnesio, ya que posee una entalpía de formación aún más negativa que la de la alúmina, por lo que es capaz de actuar como agente reductor en este sistema. Ensayos de este tipo indican que la superficie de aleaciones de aluminio y magnesio sufren una reducción parcial, y que este compuesto facilita la sinterización del aluminio no sólo porque reduce al óxido, sino porque forma a su vez una espinela de aluminio y magnesio en la superficie. Ésta provoca un cambio en el volumen que genera tensión superficial, la cual finalmente rompe la capa superficial de óxido y permite liberar al aluminio, facilitando los procesos de sinterización [120, 151]. Pero a pesar de ser ésta una técnica de eficacia demostrada a la hora de acelerar los fenómenos de sinterización en aluminio, la utilización de magnesio se ha descartado para el desarrollo de esta Tesis, ya que las propiedades protectoras de la capa de partículas dependen en gran medida de su composición a base de alúmina y sus interesantes propiedades frente a oxidación y corrosión a alta temperatura. No interesa que las partículas se transformen en material poroso o agrietado debido a este cambio en volumen, ya que se reduciría el aislamiento que las partículas huecas proporcionan, y tampoco interesa modificar la composición de las partículas a un compuesto con capacidad de protección inferior.

La utilización de boro en combinación con los procesos de aluminización se ha considerado atractiva por varios motivos. En primer lugar debido a que estudios previos han demostrado que la resistencia a la corrosión en el caso de aceros boroaluminizados es superior que en el caso de procesos de aluminización [155]. La boronización es un proceso mediante el cual los

átomos de boro difunden hacia la superficie de un material para dar lugar a la formación de boruros, como método de endurecimiento de superficies y así aumentar su resistencia a la abrasión. Estos boruros tienen gran resistencia a la corrosión y a la abrasión, pero también una gran fragilidad [156]. Los procesos de boroaluminización sin embargo parecen dar como resultado en la literatura estudiada zonas de difusión de menor fragilidad [157]. En el transcurso del presente trabajo, no ha sido posible detectar la formación de estos boruros, por lo que no es posible afirmar con seguridad si se han llegado a formar, ni en combinación con qué elemento. En segundo lugar, el boro es un elemento que posee, al igual que el aluminio, una gran tendencia a la formación rápida y espontánea de una capa de óxido sobre su superficie [158]. Las entalpías de formación para $T(^{\circ}\text{K})=298,15$ de ambos compuestos son $\Delta_f G^{\circ} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{crist.}) \approx - 1582 \text{ kJ/mol}$, mientras que en el caso del óxido de boro sería $\Delta_f G^{\circ} (\text{B}_2\text{O}_3, \text{crist.}) \approx - 1194 \text{ kJ/mol}$ [159]. Se trata en ambos casos de valores altamente exotérmicos. Estos valores no han de tomarse como referencia exacta, ya que al encontrarse en combinación con gran cantidad de otros elementos de aleación en el recubrimiento, estos valores pueden variar, aunque sí puede afirmarse sin embargo que el boro, al igual que el aluminio, tiende a encontrarse en su forma oxidada. Debido al elevado calor de combustión que presenta, tanto en función de su masa (58 kJ/g) como a su volumen (136 kJ/cm^3) es empleado a menudo en mezclas para la fabricación de explosivos. La formación espontánea y exotérmica de esta película de óxido impide el funcionamiento de estos sistemas, lo que hace que su comportamiento haya sido estudiado profundamente [160]. Pero para el desarrollo de esta Tesis, éste óxido de boro puede resultar beneficioso.

Según la investigación previa de N. Eisenreich et al., partículas de boro amorfas o altamente porosas, han demostrado que oxidan a temperaturas mucho menores a las que lo haría el boro cristalino. El análisis termogravimétrico llevado por N. Eisenreich se muestra en la figura 135 [160]. Según se representa en esta figura, la oxidación del boro tiene lugar a temperaturas a partir de 500°C aproximadamente, para una rampa de calentamiento de 10°C/min como la que es utilizada en el tratamiento térmico seleccionado.

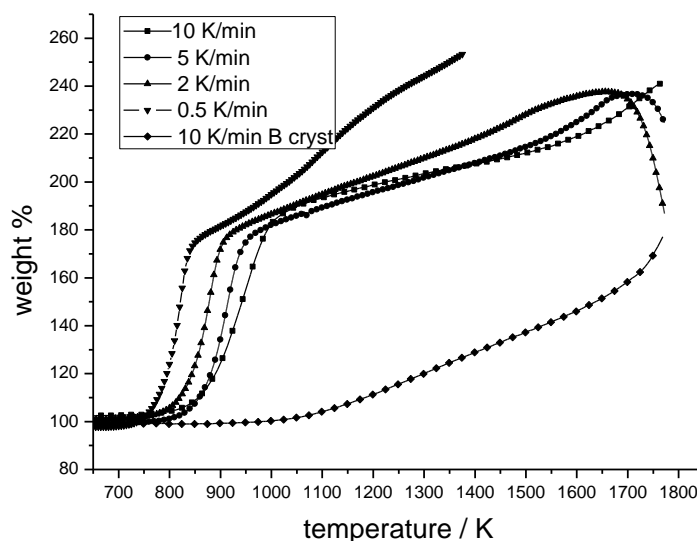


Figura 135: Análisis termogravimétrico obtenido con partículas de boro amorfo de $2\mu\text{m}$, a diferentes rampas de calentamiento, en comparación con el resultado obtenido para boro cristalino (N. Eisenreich, V. Weiser, E. Roth, Oxidation of Boron, Proc. And Prod. Design, 39th Int. Ann. Conf. Of ICT (2008) 119.1-119.8).

En su estado cristalino, el boro funde a $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura inviable para la formación de una película líquida en el presente proyecto [161]. El óxido de boro sin embargo, según la publicación de Z. Adolf [162] se encuentra en forma fundida a partir de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura muy por debajo del valor de temperatura de fusión en el caso del boro puro y por debajo de la temperatura de fusión del aluminio metálico. Por ello, si se emplea en esta disposición (amorfo, aglomerado) en la obtención de recubrimientos a la temperatura de operación del proceso ($>450^{\circ}\text{C}$), formará una película líquida que podría facilitar los procesos de sinterización en fase líquida.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las partículas de boro empleadas para el desarrollo de esta Tesis (figura 77), muestran que éstas se encuentran formadas por pequeños cristales rodeados por aglomerados de cristales aún menores. Cabría pensar que, debido a este reducido tamaño, la superficie específica sea suficiente como para dar lugar a un comportamiento frente a oxidación similar al observado para el caso de partículas amorfas y micrométricas. Por este motivo, se ha tratado de averiguar si la adición de boro puede servir de ayuda a la sinterización por medio de la formación de una película líquida.

Este proceso se ha llevado a cabo principalmente sobre aleaciones de hierro. Los aluminuros de níquel no presentan una dureza tan elevada como los aluminuros de hierro, los cuales son frágiles y se agrietan con facilidad. Por ello, la boro aluminización comenzó a ensayarse sobre las aleaciones base hierro, como método alternativo. Otra razón es que estas aleaciones se someten a tratamiento térmico que alcanzan menores temperaturas, mientras que los recubrimientos sobre las aleaciones base níquel se forman a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura de fusión del aluminio se encuentra cercana a los $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que los procesos de

sinterización y difusión no se ven tan facilitados. Esto se ve confirmado por el hecho de que los recubrimientos con boro formados sobre inconel 738 se desprenden en todos los casos.

En boro-aluminización sobre aleaciones base hierro llevada a cabo por G. V. Zemskov en las que se han combinado aluminio y boro en diferentes proporciones, se ha determinado que los procesos de boro-aluminización dan los mejores resultados de adhesión al sustrato para porcentajes de boro en la disolución inferiores al 30%. [157, 163]. Aún siendo este proceso realizado por vías de aplicación diferentes a las utilizadas durante el desarrollo de esta Tesis, ha sido tomado este dato como punto de referencia. Por ello se han llevado a cabo ensayos con disoluciones formadas por 5%, 10% y 20% de boro en su composición. Tras llevar a cabo la experimentación con estas proporciones de boro mezclado con las partículas de aluminio, han sido obtenidos los resultados esperados. Se confirma que las pequeñas partículas cristalinas de boro oxidan rápidamente, y ya que el óxido de boro funde a 450 °C y que el tratamiento térmico se lleva a cabo a 650 °C, se forma una película líquida que aumenta considerablemente el grado de sinterización entre las partículas. Éste fenómeno puede observarse en las imágenes de superficie obtenidas para muestras con distintos porcentajes de boro mostradas en la figura 79. Cuando el proceso se lleva a cabo mediante boroaluminización (figura 79 b, c) el contacto entre las partículas es visiblemente más intenso que cuando se observa la superficie obtenida tras aluminización (figura 79 a), como si una película cubriese las partículas.

El análisis "in situ" por difracción de rayos X a alta temperatura de la formación de estos recubrimientos mostrado en la figura 121, apoya esta teoría. No es posible identificar la señal del óxido de boro, pero a 525 °C el boro cristalino deja de detectarse y pasa a dar una señal característica de elementos fundidos o amorfos. El boro cristalino no funde hasta temperaturas de 2300 °C, por lo cual debe de encontrarse en su forma oxidada en el momento de fundir. Una teoría es que, al fundir el óxido de boro a 450 °C, si éste se forma a mayor temperatura, ha de fundir inmediatamente tras su aparición. A 550 °C se oxida el boro (figura 135), fundiendo directamente tras su formación al ser la temperatura superior a 450 °C. Ello explicaría que no sea posible detectar la señal del óxido de boro, ya que funde directamente tras formarse.

La superficie presenta este aspecto, con un mayor grado de sinterización, en todos los casos en que se ha añadido boro independientemente del tamaño de partícula empleada. Pero si se analiza la capa de difusión obtenida tras la boroaluminización presenta ciertas diferencias en función no sólo de la proporción de boro, sino también del tamaño de partícula de aluminio, como se observa en la figura 80.

Durante los procesos de preparación de las muestras para el estudio del corte transversal, aplica presión sobre las muestras para que el pulido final sea lo más fino posible. Esta presión puede provocar la aparición de grietas en la zona de difusión de los recubrimientos formados mediante la aluminización llevada a cabo en el proyecto, debido a la elevada fragilidad de los intermetálicos de hierro-aluminio formados en la zona de difusión. Por lo



general, los boruros de aluminio son más frágiles que los aluminuros de hierro, por lo que cabría esperar que la zona de difusión formada fuera más frágil y que estos procesos de pulido dieran lugar a un mayor agrietamiento. Sin embargo, al llevar a cabo un proceso de boro-aluminización no se detecta un cambio importante en la aparición de grietas tras estos procesos de preparación. Esto confirma los resultados obtenidos por P. A. Kulu et al. tras experimentación en aluminización, boronización y boroaluminización. Sus resultados muestran que, a pesar de ser utilizada la boronización como método para endurecer superficies, los resultados obtenidos cuando se lleva a cabo la boroaluminización de las superficies se encuentran más cercanos a los que se obtienen mediante procesos de aluminización. En la superficie del material, los valores de la dureza en el caso de la boroaluminización son parecidos a los de la aluminización, mientras que los de la boronización son mayores [163]

Al observar el diagrama trifásico Fe-Al-B mostrado en la figura 136, se ha determinado que la región en la que se encuentra el material será posiblemente la que se ha sombreado en esta diagrama. El contenido en boro, teniendo en cuenta que parte se consume durante la formación de los compuestos de superficie, ha de ser inferior al 20%. En esta región encontramos que la formación de aluminuros de hierro es la que tiene una mayor probabilidad, frente a la formación de boruros de aluminio. Se deduce por tanto, que la composición de la zona de difusión no varía en gran medida tras la boroaluminización, ya que la formación de boruros no está favorecida bajo estas condiciones.

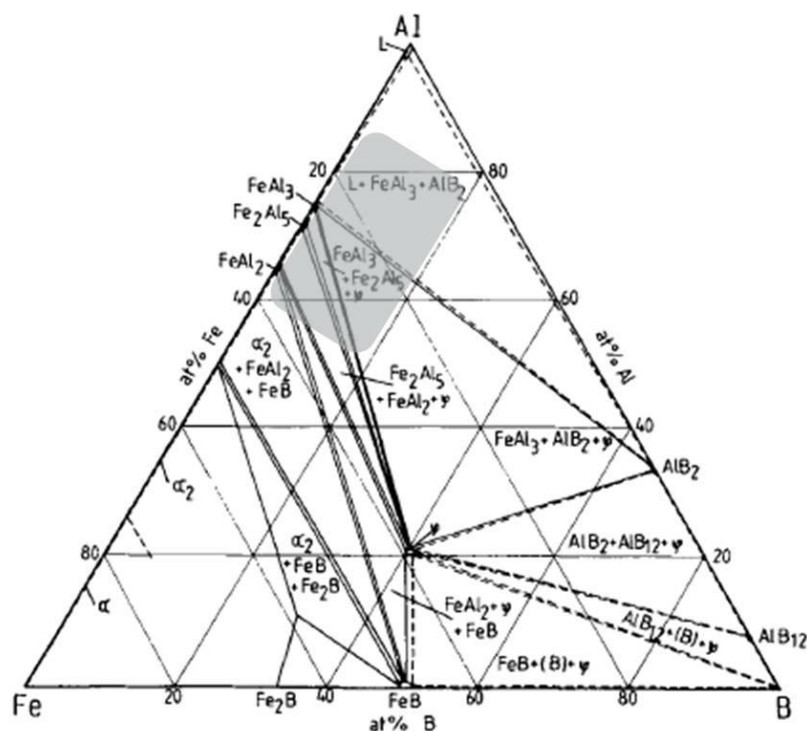


Figura 136: Sección isoterma a 800°C del diagrama trifásico Fe-Al-B (G. Ghosh, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 10, N°6, 1989)

Según J. Abenojar et al., la formación de boruros metálicos en el sistema Al-Fe-B es detectable a partir de 900 °C, lo cual explicaría por qué en nuestro caso no son apenas detectables, así como por qué las características de las zonas de difusión no varían [164]. Sin embargo, en el caso de la temperatura utilizada para la formación del recubrimiento con adición de boro sobre aleación base níquel supera los 950 °C. Debido a ello se forman boruros en la zona de difusión (en la figura 83 se observan pequeños picos correspondientes a boruros de aluminio), de forma no homogénea y con una mayor dureza que los aluminuros [165]. Esto daría lugar a zonas de difusión con menor adhesión y mayor fragilidad, lo cual explicaría por qué no hay adherencia en los recubrimientos formados por boroaluminización sobre aleaciones base níquel.

Si se observa la superficie de las partículas obtenidas mediante adición de boro utilizando mayores aumentos, puede apreciarse esta nueva estructura que crece sobre la superficie de las partículas, como se muestra en la figura 137. Se observa como una estructura acicular se desarrolla sobre las partículas.

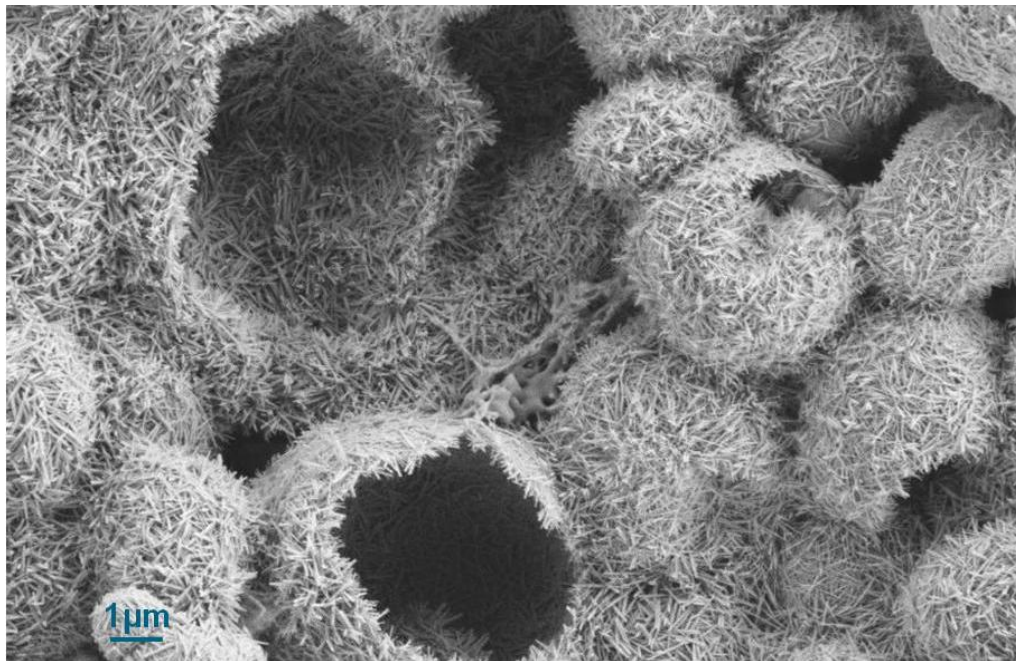


Figura 137: Micrografías obtenidas mediante MEB de la superficie obtenida tras la boro-aluminización de aleación 321 utilizando partículas de aluminio de (2-3)μm y 20% boro.

Al analizar el patrón de difracción de rayos X obtenido de esta muestra (figura 81), se deduce que la formación de las estructuras aciculares en la superficie de las partículas podría estar explicada por la aparición de un nuevo compuesto, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, sobre la superficie. También sería posible que fuera sólo un producto de la oxidación de la superficie metálica que pudiera haber formado sobre ella una película. Es necesaria una confirmación de la composición mediante otras técnicas para poder caracterizar estas nuevas muestras obtenidas.

Según la composición mostrada en la figura 82, puede confirmarse que el borato de aluminio se forma sobre la superficie de las partículas, siendo probablemente el compuesto formador de las estructuras aciculares sobre las partículas. Tras el seguimiento de la literatura referente al borato de aluminio, se encuentra que ha sido objeto de una gran investigación debido a las propiedades que presentan los boratos con estructura derivada de la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$). Este material pertenece, al igual que la alúmina, al grupo de cerámicos conocidos como refractarios especiales, los cuales se caracterizan por su elevada pureza y reducida porosidad [85]. Los compuestos de boro pueden incluirse en la familia de las estructuras tipo mullita en caso de que contengan cadenas lineares MO_4 de octaedros MO_6 compartiendo aristas (siendo M el catión di- o trivalente de coordinación octaédrica en la cadena), del mismo modo que en la mullita [166]. Dietzel y Scholtze sugirieron en 1955 que es posible, mediante adición de boro a la mullita, la formación de una disolución sólida entre ambas debido a la sustitución del silicio por boro, dando lugar a un compuesto caracterizado como $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, y que pasó a formar parte del grupo conocido como B-mullitas, aquellas cuyo rango composicional se encontraba en el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (dentro del cual no todas las estructuras formadas tienen una estructura cristalina tipo mullita) [167, 168]. Compuestos binarios con contenidos en boro superiores al del $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ no poseen fases tipo mullita, o bien no han podido obtenerse como fase estable.

Los boratos de aluminio, especialmente $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, son materiales cerámicos dados a conocer debido a sus excelentes propiedades mecánicas, tales como su elevado módulo de Young, su elevado valor del límite elástico, elevada resistividad eléctrica, baja densidad frente a elevada dureza, y su reducido coeficiente de expansión térmica. Estas características los convierten en candidatos ideales en óptica electrónica, aplicaciones estructurales y aplicaciones tribológicas [169, 170, 171, 172]. Estas propiedades están determinadas por las cadenas lineares tipo mullita de octaedros de AlO_6 compartiendo aristas, las cuales forman una estructura global equivalente a la que presenta una cadena simple de AlO_4 [166]. Estos materiales son de gran interés no sólo por poseer comportamiento refractario y gran estabilidad química [173], sino porque durante el avance de las cerámicas avanzadas en las cuales se ha experimentado con cerámicas en forma de fibras o "whiskers", gracias a sus propiedades mecánicas, los "whiskers" formados por borato de aluminio resultan ser de los "whiskers" cerámicos de menor coste y cuyo módulo de Young, resistencia mecánica y resistencia a la fluencia tienen valores similares a los del SiC. Este tipo de materiales son de gran interés en la actualidad, principalmente en el campo de investigación de los materiales compuestos de matriz reforzada, en este caso por fibras cerámicas [174].

Para el crecimiento de estas estructuras unidimensionales, no se ha llevado a cabo ningún proceso específico. Por lo general, para que estas estructuras unidimensionales crezcan, se ha de llevar a cabo una presión uniaxial de los elementos de reacción para favorecer el crecimiento direccional [174]. Pero ya ha sido observado anteriormente que su aparición puede tener lugar de forma espontánea. En el caso de la experimentación llevada a cabo por S. P. Ray, mediante una mezcla vigorosa de Al_2O_3 y B_2O_3 seguida de un posterior proceso de

calcinación han sido obtenidas estas estructuras aciculares [171]. Aparecen en forma alargada o columnar, en forma de cristales individuales de alrededor de unos 500 nm de longitud [171]. El crecimiento es espontáneo, conducido por la reducción en la energía libre de Gibbs, bien sea por transformaciones de fase, por reacciones químicas o por relajación de estrés. Para el crecimiento espontáneo de estructuras unidimensionales, la presencia de defectos e impurezas en la superficie juega un importante papel a la hora de facilitar el inicio del crecimiento de estas estructuras. Por ello, es habitual el empleo de catalizadores de algún tipo para favorecer la nucleación y el crecimiento, que no han sido añadidos en este caso [175]. Pero en este caso no se detectan en la superficie de las muestras impurezas de de algún tipo que hayan podido difundir a la superficie y servir a este fin.

Las partículas de boro utilizadas en el proyecto oxidan rápidamente a B_2O_3 , como se ha deducido anteriormente en este trabajo. El óxido de boro funde al alcanzar 450 °C, formando una película líquida que envuelve a las partículas de aluminio. Las partículas esféricas de aluminio oxidan rápidamente, pero al inicio del proceso esta película de óxido en su superficie es aún relativamente fina. Cuando se alcanzan los 650 °C y el aluminio funde parcialmente, éste puede fluir a través de las paredes hacia el exterior, lo cual ha sido confirmado mediante microscopía electrónica tras llevar a cabo la caracterización de las partículas, como se muestra en la figura 138. En esta imagen se ve, cómo el aluminio fluye a través de las paredes aún no completamente endurecidas, depositándose gotas de aluminio sobre la superficie libre para reaccionar con las especies de boro.

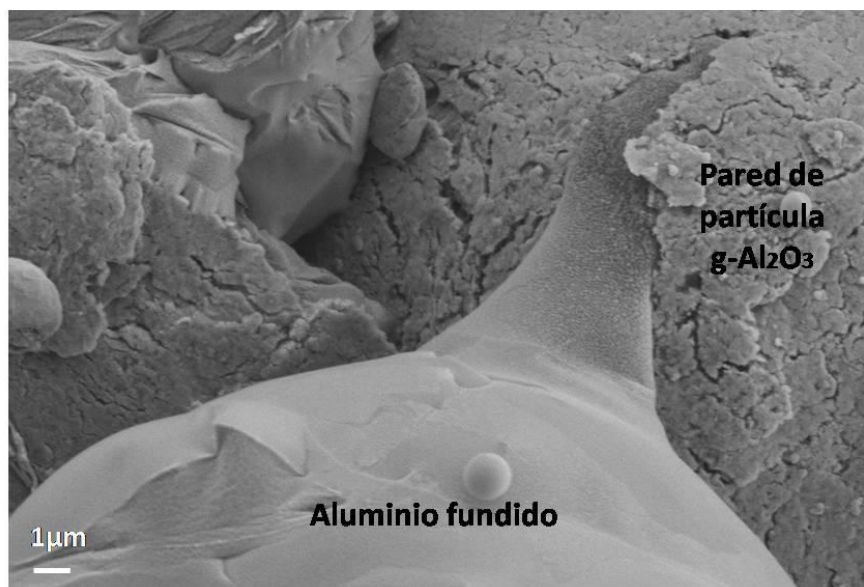


Figura 138: Micrografía obtenida mediante MEB sobre un recubrimiento formado con partículas de 30-50µm sobre aleación 347, donde se muestra a 5Kx la superficie de una de las partículas esféricas

Generalmente, el crecimiento espontáneo de materiales unidimensionales puede explicarse mediante los siguientes mecanismos de reacción: 1) vapor-sólido (VS), 2) vapor-líquido-sólido (VLS) y 3) recristalización inducida por tensiones [175]. Los procesos llevados a cabo por mecanismos de tipo VLS indican que durante el proceso de crecimiento, se forma una

fase líquida que proporciona un punto preferente para la disolución del vapor. Los nuevos cristales crecen hacia el exterior de las gotas líquidas sobresaturadas por el vapor. En el proceso VS, los reactantes han de ser transportados por una fase gaseosa a alta temperatura, reunidos para nuclear directamente en la fase vapor y formar finalmente el cristal en el sustrato durante el proceso de enfriamiento [176176]. Para justificar la formación de este compuesto con estructura en forma de "whiskers", diversos mecanismos han sido propuestos. S. Fan et al., tras el calentamiento de Al y B₂O₃ a 850 °C en argón, deduce que la formación del borato de aluminio podría explicarse suponiendo que el aluminio fundido se disuelve en el óxido de boro fundido previamente [173]. Éste aluminio reacciona con el B₂O₃ y con la fase gaseosa B₂O₂ que pudiera formarse, dando así lugar a la formación de Al₄B₂O₉, disuelto en el aluminio fundido. Cuando se alcanza la sobresaturación del líquido, el Al₄B₂O₉ cristalizaría sobre la superficie de las partículas, que como se observa en la figura 138 presentan irregularidades y una rugosidad superficial suficiente como para servir de superficie catalizadora, creciendo de forma longitudinal hacia el exterior. Cuando cristalizan sobre partículas de gran tamaño con respecto a su diámetro, pueden hacerlo sobre multitud de puntos en la superficie y crecer de forma simultánea. Hasta este punto los resultados obtenidos mostrados en la figura 137 confirman esta teoría excepto por una salvedad. Según este mecanismo, queda la duda de por qué esta estructura de "whiskers" aparece también en todo la superficie del interior de las esferas huecas. Si esta estructura se formase a partir del aluminio fundido que ha escapado de las partículas y que reacciona con el óxido de boro, no se encuentra explicación para la formación de esta estructura que cubre perfectamente también todo el interior de las partículas huecas, como se observa en la figura 137. Ésta se formaría únicamente en aquellas zonas en las cuales haya presencia de aluminio fundido aún sin recubrir por sus óxidos, lo cual debería dar lugar a resultados similares al propuesto esquemáticamente en la figura 139, pero según este mecanismo sería difícil que estas agujas cubriesen completamente el interior de las esferas.

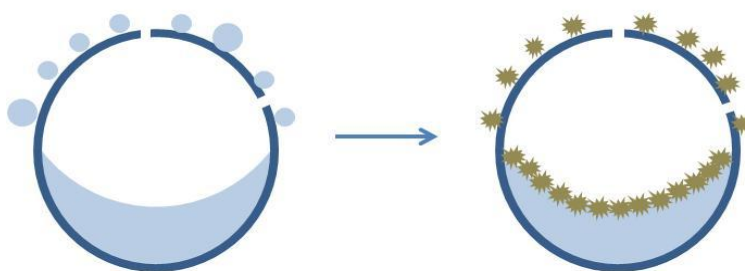


Figura 139: Representación esquemática de la formación del Al₄B₂O₉ a partir del aluminio fundido

Podría explicarse según la reacción siguiente:



De este modo, el borato de aluminio se formaría a partir del óxido de aluminio y no del aluminio fundido. Se ha de tener en consideración también que, aunque el aluminio fundido pueda fluir a través de las partículas, en el momento en que éste entra en contacto con el

oxígeno forma una capa de alúmina en su superficie, de mayor o menor grosor. Esto implica que, tanto las esferas que ya están compuestas por óxido de aluminio, como el aluminio fundido que queda recubierto de una fina película de óxido, presentarían una superficie susceptible de dar lugar a la formación de la fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Este mecanismo se ilustra de forma esquemática en la figura 140, y explicaría por qué aparecen estas estructuras cubriendo la totalidad de las superficies, tanto externas como internas, de las esferas. De las imágenes obtenidas mediante MEB no se puede decidir si las esferas huecas recubiertas por "whiskers" también en el interior, no sean resultado de que la partícula haya sido aplastada y lo que se observe sea en realidad la superficie de la partícula.

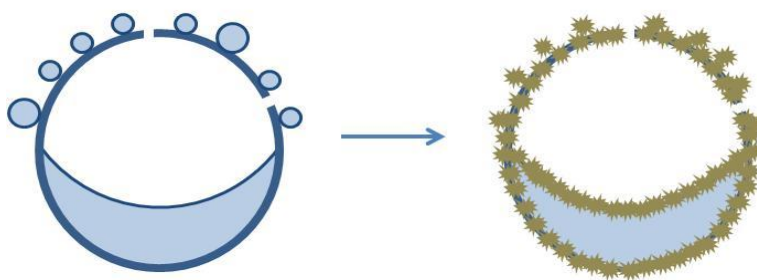


Figura 140: Representación esquemática de la formación del $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ a partir del óxido de aluminio

En cualquier caso, esto podría confirmar en parte otro mecanismo del tipo VLS, propuesto por el grupo de S. R. Qi et al., que tras experimentación mezclando boro (B_2O_3) y nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1050°C obtuvieron como resultado la formación del compuesto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. El mecanismo propuesto por aquel grupo es que las nano partículas de aluminio han de actuar como catalizadoras de un proceso durante el cual, éstas reaccionan con el B_2O_2 gaseoso formado por reacción la reacción entre boro y B_2O_3 a temperatura ambiente. S. R. Qi afirma que es crítico utilizar nanopartículas de óxido de aluminio, ya que es debido al tamaño nanométrico de las partículas de óxido de aluminio que éstas pueden actuar como catalizador. Experimentos llevados a cabo con polvo convencional no conducen a la formación del $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ [169]. Se ha de descartar esta parte del mecanismo propuesto por el grupo de S. R. Qi en la que se afirma que es requisito indispensable la utilización de partículas de óxido de aluminio nanométricas para la catalización del proceso de formación del borato de aluminio, ya que en el transcurso del presente proyecto estas estructuras han sido formadas a partir de partículas de tamaño micrométrico. Es posible que la explicación sea que la morfología del material de partida sea de importancia, y que partiendo de partículas esféricas es posible obtener estas estructuras. La superficie esférica y rugosa actúa como punto de cristalización de los "whiskers" de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

Al no explicar estos mecanismos la morfología obtenida, se ha de buscar un mecanismo alternativo. En el presente desarrollo experimental no se ha utilizado catalizador metálico alguno y la temperatura de reacción no es lo suficientemente alta como para producir vapor de Al_2O_3 o B_2O_3 [177], y al no poder ser la reacción explicada por fenómenos que impliquen

la presencia de fase vapor se confirma que la formación de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ con estructura unidimensional no puede estar dominada por mecanismos VS o VLS [176].

Si efectivamente la fase vapor no participa en el proceso, la fase líquida ha de tener una gran influencia en la fase de crecimiento. En el ensayo llevado a cabo por Z. Yu et al. [176], este compuesto ha sido producido a temperaturas similares con molido de alta energía previo de los componentes reactivos (ácido bórico y polvo de aluminio), y un mecanismo de crecimiento alternativo sólido-líquido-sólido (SLS) ha sido propuesto. Éste se basa en la aparición de una fase líquida a baja temperatura, aportado en este caso por el óxido de boro. En este caso proponen que, la energía aportada por el molido previo de alta energía favorece la aparición de la fase líquida (B_2O_3), reaccionando éste con el Al_2O_3 y quedando así repartido por la superficie de las partículas. Al aumentar la temperatura del proceso, el Al_2O_3 se disolverá en el B_2O_3 para formar el sistema Al-B-O. Cuando el líquido se vea sobresaturado en Al-B-O, comenzarán a formarse y nuclear los cristales ortorrómbicos de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, que crecerán sobre la superficie de las partículas de aluminio con forma acicular. El óxido de boro actúa como catalizador, pero es completamente consumido durante el proceso [176]. La figura 121 del ensayo llevado a cabo en esta Tesis doctoral muestra el patrón de difracción obtenido al formar el recubrimiento in situ, donde se observa que, el primer pico que se detecta de borato de aluminio aparece justo en el momento en que el aluminio funde. Por tanto la formación no puede ser en combinación con el aluminio líquido, pero se ve activada cuando el aluminio fundido aparece. El borato de aluminio se forma por reacción con la alúmina, y su formación se ve activada cuando el aluminio alcanza su temperatura de fusión.

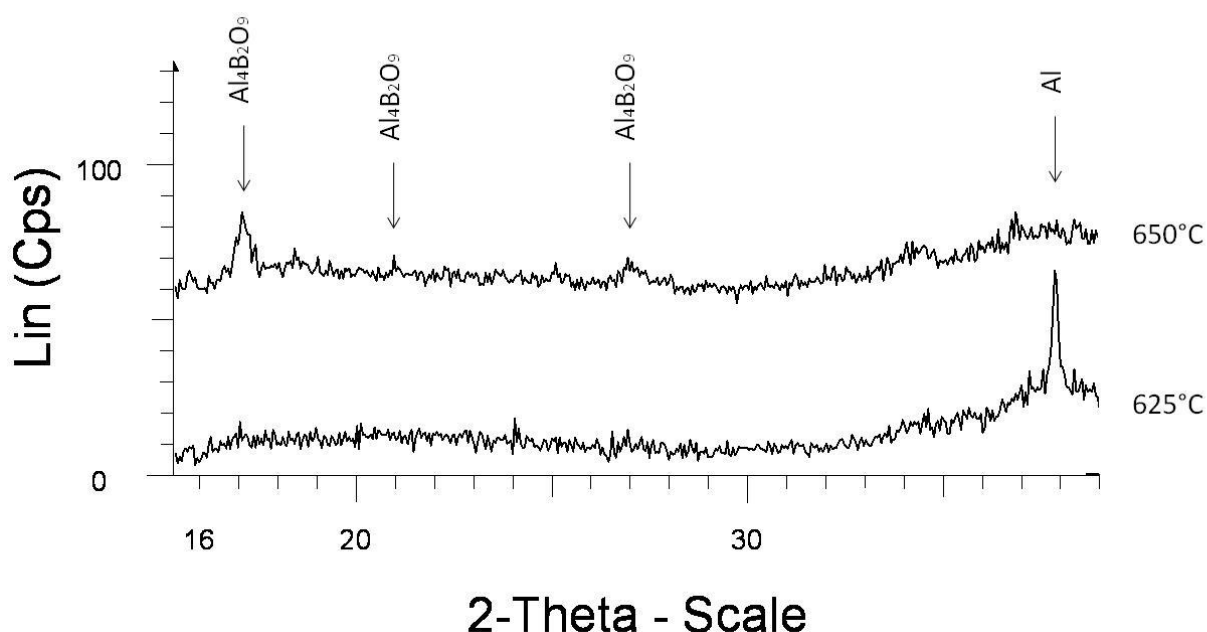
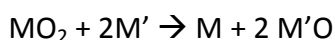


Figura 141: Detalle del patrón de difracción obtenido in situ tras la formación del recubrimiento de partículas multi tamaño sobre aleación 321 en combinación con 20% de boro a la temperatura de fusión del aluminio.

Según los respectivos valores termodinámicos se deduce que el aluminio metálico debería ser capaz de reducir al B_2O_3 , al ser su reacción de transformación en Al_2O_3 más exotérmica. De hecho, el aluminio ha sido empleado como reductor del boro en aplicaciones del campo pirotécnico, ya que en este caso la película de óxido formada sobre el boro tiene efectos perjudiciales [158]. Como ejemplo, en el caso en que la reacción entre boro y aluminio se ha llevado a cabo en atmósfera no oxidante por J. M. Mota et al., se evita la formación de los boratos de aluminio [158]. La temperatura a la cual la formación de $Al_4B_2O_9$ se ve favorecida se encuentra entre 800-1000 °C, por lo que en teoría no deberíamos encontrarlo a las temperaturas de operación empleadas en esta Tesis [171, 176]. En algunos casos de formación de $Al_4B_2O_9$ mediante otros métodos de producción a partir de B_2O_3 y Al_2O_3 se ha comprobado que la formación de este borato de aluminio tiene lugar a 760 °C [178]. En nuestro caso aparece incluso a menor temperatura, lo cual indica que el proceso se encuentra de alguna manera activado. Y como demuestran los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X "in situ" (figura 141), es la aparición de la señal del aluminio fundido la que da pie a esta formación acelerada.

Cuando el aluminio se funde y las capas de óxido que lo rodean se agrietan, el oxígeno tiene más fácil acceso a él y los procesos de oxidación se ven acelerados como ha sido demostrado en el capítulo 6.1. Esto podría explicar que el proceso tenga lugar sólo cuando el aluminio funde. La reacción de oxidación del aluminio es altamente exotérmica, por lo que cuando tiene lugar aporta energía extra al sistema. Durante el estudio del comportamiento frente a oxidación de las partículas de aluminio (capítulo 6.1) se observa que la oxidación de las mismas tiene lugar a mayor escala cuando el aluminio funde (figura 54, figura 55). Así, al alcanzar los 650 °C el aluminio comienza a oxidar a gran velocidad, liberando una gran cantidad de calor. A su vez, el aluminio que entra en contacto con B_2O_3 da lugar a la reacción de reducción para formar Al_2O_3 y liberar boro, a su vez con aportación de energía al sistema. El boro liberado reaccionará posteriormente con el oxígeno en una reacción también exotérmica para formar óxido de boro.

La energía libre de la reducción ha sido calculada como se indica a continuación (siendo M y M' dos metales cualquiera) [83, 159]:



$$\Delta_r G^\circ = \Delta G_M^\circ - \Delta_r G_{M'}^\circ$$



$$\Delta_r G^\circ = -1582 \text{ kJ/mol} - (-1194 \text{ kJ/mol}) = -388 \text{ kJ/mol}$$



Aunque los valores de la energía libre pueden variar al tratarse de valores obtenidos para sistemas cristalinos y se está tratando con fases líquidas, la aportación de energía al sistema en este proceso es extraordinariamente alta, lo cual provoca que la temperatura del proceso aumente. Para obtener los valores exactos de la energía libre de Gibbs sería necesario un cálculo más exhaustivo teniendo en cuenta el estado de las fases y el tamaño de las partículas. Pero en cualquier caso está claro que se puede confirmar que hay un aporte extra de energía que aumenta la temperatura del sistema, lo cual se confirma por el hecho de que se obtiene $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ aplicando un tratamiento térmico por debajo de 760°C . El ensayo llevado a cabo por Z. Yu et al. para la formación de este compuesto a distintas temperaturas confirma que se ve activado a partir de temperaturas por encima de la temperatura de fusión del aluminio [176].

Será necesaria el análisis de los resultados en el campo de las propiedades mecánicas para poder decidir qué conclusiones han de ser tomadas tras obtener estos resultados, y conocer la influencia real de los procesos de boro-aluminización.

6.3. Caracterización de los sistemas de protección obtenidos

6.3.1. Exposición a alta temperatura. Mecanismos de fallo

Para poder establecer tanto el tiempo de vida de los recubrimientos como el mecanismo de fallo de los mismos, los recubrimientos han sido expuestos a temperatura. Los ensayos han sido planeados en función de las posibles aplicaciones posibles para cada material y su correspondiente recubrimiento, para así poder decidir si este tipo de recubrimiento es adecuado y durante cuánto tiempo puede soportar las condiciones a las que ha sido expuesto.

6.3.1.1. Recubrimientos sobre aleaciones base hierro:

En el caso de las aleaciones base hierro se ha tomado como referencia el caso de uno de los socios del proyecto, la planta de incineración de residuos ZEVO Malešice/Praga. En este tipo de plantas conocidas como WtE (Waste to Energy), los residuos urbanos son recogidos, almacenados e incinerados para generar así calor y electricidad. A partir del plano proporcionado, es posible observar las diferentes zonas que componen la planta de operación (figura 142).

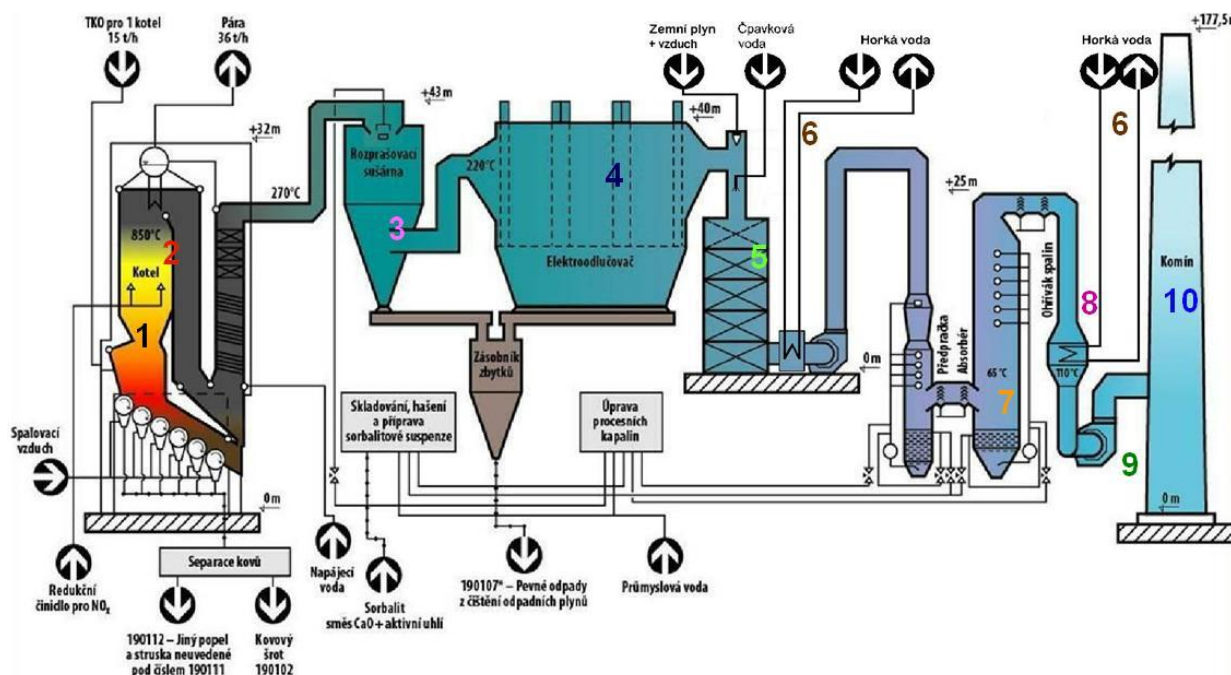


Figura 142: Esquema de funcionamiento de planta WtE, diferenciando las diferentes zonas que la componen. 1. Incineración; 2. SNCR DeNO_x (Selective Non-Catalytic Reduction); 3. Absorción semi-seca; 4. ESP; 5. SCR DeDiox/DeNO_x (Selective Catalytic Reduction); 6. Recuperación del calor; 7. Eliminación de la humedad contenida en los gases de combustión; 8. FG recalentador; 9. Extracción de los gases de combustión; 10. Chimenea

No entra dentro de los objetivos de este proyecto el analizar en detalle el funcionamiento de este tipo de plantas de operación. Sin embargo, en las zonas indicadas como 1 y 2 en la figura 142 puede observarse que hay una zona especialmente afectada por las altas temperaturas que se llegan a alcanzar en los procesos de incineración de los residuos. Las parrillas de combustión pueden llegar a alcanzar los 1000 °C, en procesos controlados por

termopares de CrNi y Pt. Uno de los principales problemas que sufre la planta es el elevado ritmo de corrosión de estos elementos debido a la elevada temperatura que los materiales llegan a sufrir, con máximos entre 500-600 °C. Se encuentran además expuestos a la atmósfera corrosiva producida durante la combustión de los residuos, en la que pueden existir tanto HCl como SO₂, y a la erosión producida por el polvo presente en los gases que fluyen. Estos termoelementos son por ello recubiertos por un envoltorio fabricado en acero, el cual ha de cambiarse habitualmente debido a que sufre también rápidamente los procesos de oxidación y corrosión. Otro problema presente en la planta es la oxidación y corrosión de otras partes expuestas, como son las superficies de los cambiadores de calor, fabricados en acero ferrítico o austenítico. Una posible aplicación para los recubrimientos obtenidos sobre aleaciones base hierro sería el recubrimiento tanto de estas superficies como de los termopares de control, para así evitar las continuas paradas del proceso que la sustitución o reparación de estas partes supone, con las consecuentes pérdidas económicas.

Es por ello, que los recubrimientos obtenidos sobre sustratos base hierro han sido expuestos a temperaturas de 600 °C para estudiar su comportamiento frente a oxidación en estas condiciones.

Al analizar los resultados obtenidos se observa que, al aumentar el tiempo de exposición de los recubrimientos cuando éstos se obtienen a partir de las partículas de aluminio de tamaño 1-20 µm junto con un 20% de boro, la composición no varía al aumentar el tiempo de exposición (figura 110) y la adherencia al sustrato no se ve afectada. Debido a ello, a partir de esta información no es posible establecer un posible mecanismo de fallo de los recubrimientos. Es posible sin embargo analizar los posibles casos que pueden llevar al fallo del recubrimiento analizando los resultados obtenidos tras analizar las probetas en las cuales los recubrimientos se han desprendido del sustrato.

En el caso de producir recubrimientos con partículas de aluminio en los diferentes rangos de tamaños sin añadir boro (figura 102, figura 103), se detecta tras 1000 horas de exposición a 600 °C la formación de óxido de hierro. La aparición de este óxido, poroso y poco adherente, podría ser la razón de que los recubrimientos obtenidos de esta manera desemboquen en su desprendimiento del sustrato. Al añadir boro en la composición del recubrimiento, se ha observado que tras 1000 horas de exposición a 600 °C los recubrimientos obtenidos con partículas de aluminio de rango más reducido (3-5 µm) se desprenden del sustrato. Sin embargo, tras exposiciones a tiempos más largos de exposición, los recubrimientos obtenidos mediante las partículas con mayor rango de dispersión de tamaños (1-20 µm) con boro se mantienen fuertemente adheridos al sustrato. Las especies identificadas en ambos casos mediante difracción de rayos X coinciden (figura 104, figura 110), y no se observa ninguna diferencia a la que pueda atribuirse que en un caso se formen recubrimientos de gran adherencia, y en otro caso se desprende tras 1000 horas de exposición. En este caso la única diferencia entre ambos recubrimientos es el rango de tamaños de las partículas de aluminio, lo cual ha llevado a la conclusión de que éste ha de ser el desencadenante del

desprendimiento. Este fenómeno es factible desde el punto de vista del diferente comportamiento observado en las partículas frente a oxidación en función de su tamaño, discutido en el capítulo 6.1. Tras este análisis se llegó a la conclusión de que partículas de menor tamaño tienen procesos de oxidación más rápidos que los que presentan las partículas de aluminio de mayor volumen. La película de óxido que crece sobre la superficie de las partículas menores es más gruesa en comparación con su volumen, haciéndolas por tanto más rígidas debido a esta envoltura cerámica. Se observó también que el contenido en aluminio es mayor en las partículas de mayor tamaño tras ser sometidas a alta temperatura. Esto se debe a que una vez que el recubrimiento cerámico se desarrolla, los procesos de difusión van haciéndose cada vez más lentos debido al mayor espesor que los diferentes átomos han de atravesar para reaccionar. Estos efectos dan como resultado que la oxidación de partículas de aluminio de mayor tamaño dan lugar a esferas de alúmina de menor espesor y con un mayor contenido en aluminio en su interior. En el caso de emplear recubrimientos formados por partículas de aluminio con una mayor distribución de tamaños, éstos tendrán una estructura más flexible. En primer lugar, las partículas de mayor tamaño presentan la ventaja de que pueden ser más fácilmente rotas o deformadas al enfrentarse a las tensiones que provoca la variación de volumen del metal base durante el tratamiento térmico, debido a que la película de óxido que las recubre tiene menor espesor. En segundo lugar, éstas partículas proporcionan una fuente más duradera de aluminio, debido a que contienen un mayor volumen en su interior. Y por último, la presencia de partículas de tamaño mucho menor capaces de acumularse entre los huecos dejados entre las partículas más grandes, da lugar a un mayor número de puntos de contacto entre las partículas.

Las muestras obtenidas con boro en el recubrimiento dan lugar a la formación del compuesto FeAl_3 , de gran contenido en aluminio. Por lo general, una mayor concentración de aluminio implica una mayor fragilidad del compuesto intermetálico y por tanto una mayor fragilidad del material [164]. Sin embargo, la zona de difusión resiste sin quebrarse las tensiones térmicas producidas. Esta estructura "flexible" del recubrimiento permite una mejor absorción de las tensiones generadas durante los cambios de temperatura. Aparte, en procesos anteriores de aluminización por "slurries" de sustratos base hierro es común observar la formación de gran cantidad de porosidad de Kirkendall [63], que no se observa en este caso. Los recubrimientos son más compactos, y la capa de partículas parece reducir parcialmente el acceso del oxígeno hacia la zona de difusión, reduciendo la formación de estos poros.

Como puede observarse en el esquema mostrado en la figura 74, si la distribución de tamaños es más reducida como es el caso de las partículas de tamaños comprendido entre 3-5 μm , los puntos de contacto entre partículas es menor. Los procesos de difusión de aluminio hacia el metal base requieren la presencia de materia a través de la cual difundir, por lo que cuanto mayor número de puntos de contacto existan, mayor número de caminos de difusión estaremos abriendo a los átomos de aluminio para que difundan hacia el material. Esta teoría se confirma al comprobar que los recubrimientos con partículas multi-

tamaño presentan mayor adherencia, y a que se ha observado que las capas de difusión obtenidas presentan mayor espesor por lo general en este caso. (figura 72).

En el caso de no emplear boro en la preparación del "slurry" no se detecta este comportamiento frente a exposiciones durante más de 1000 horas. Esto puede explicarse debido a que, como se ha explicado en el punto 6.2.5, el boro forma durante el calentamiento una película líquida sobre la superficie metálica. Éste podría estar protegiendo al material base durante el tiempo en el cual aún no se ha formado el recubrimiento protector de alúmina. Así, al añadir boro estamos evitando una oxidación previa del material que provoque la formación de este óxido de hierro sobre la superficie. El óxido de boro es un óxido vítreo conocido por su reducido coeficiente de expansión térmica, al igual que el SiO_2 [178]. Un elemento que sea capaz de formar un compuesto vítreo, formará sobre la superficie del metal base un recubrimiento capaz de aislar al material en primer lugar gracias a este reducido coeficiente de expansión térmica, y en segundo lugar gracias a su capacidad de cubrir completamente la superficie. Este fenómeno sería de gran ayuda a la hora de proteger un material metálico frente a altas temperaturas, durante el tiempo que tarda la zona aluminizada en formarse y asegurar que la superficie estará protegida por una capa de alúmina. Pero los elementos vítreos tienen generalmente poca resistencia mecánica, agrietándose con facilidad como resultado del estrés generado térmicamente. Aún más en las situaciones en que el sustrato posee un reducido coeficiente de expansión térmica [178]. Este efecto puede evitarse, experimentos como el realizado por M. Okamoto demuestran que las estructuras vítreas pueden ser reforzadas mediante adición de partículas por ejemplo de Al_2O_3 , ya que soportan el estrés recibido en lugar del material vítreo [178]. En nuestro caso, que se evite la oxidación cuando hay boro en la mezcla, podría ser explicado por esta razón. Durante el proceso de formación de los aluminuros que habrán de proporcionar el recubrimiento a base de Al_2O_3 , es cuando el material es más susceptible de sufrir oxidación al ser sometido a alta temperatura al estar aún desnudo frente a la atmósfera oxidante. Si en este momento se forma un material vítreo, con la capacidad de cubrir la superficie, estaremos protegiendo al material contra la oxidación. Esta estructura vítrea será menos susceptible de fracturarse, ya que se encuentra "reforzada" por las partículas esféricas.

Tras este proceso, el $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ se irá formando a lo largo de esta estructura vítrea, adquiriendo así esta estructura que actúa como una cobertura frente al oxígeno. La diferencia de volumen entre los materiales iniciales (B_2O_3 y Al_2O_3) y el material final ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, 3.47 g/cc) no es demasiado elevada. Al no suponer esta transformación un cambio importante en el volumen del recubrimiento, esta cobertura no ha de sufrir demasiada distorsión. Así, se mantiene este efecto cobertor de la superficie, evitando la oxidación y degradación del material incluso a largos tiempos [178].

Según la investigación llevada a cabo por S. P. Ray sobre los diferentes óxidos mixtos de boro y aluminio, se deduce que la fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ se descompone a temperaturas superiores a los

1100 °C, liberando B_2O_3 en el proceso [171]. Según el diagrama de fases mostrado en la figura 143, esta fase es estable hasta los 1035 °C [179].

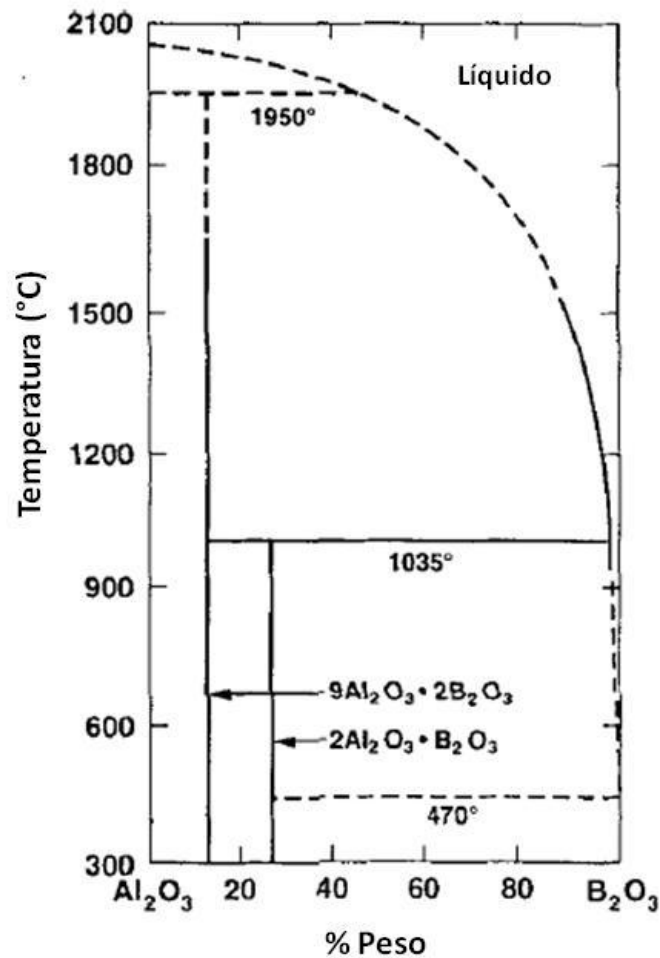


Figura 143: Diagrama de fases Al_2O_3 / B_2O_3 (P. J. M. Gielisse and W. R. Foster, "The system Al_2O_3 - B_2O_3 ", Nature (London, 1962), 195 (4836) 70)

A su vez, los boruros comienzan a ser detectados a partir de aproximadamente 900 °C [164]. Como se ha observado cuando se ha intentado fabricar recubrimientos con boro sobre aleación base níquel, la cual requiere temperaturas superiores a 900 °C, esto da lugar al desprendimiento de los recubrimientos.

De este modo, es posible definir una temperatura límite de utilización de estos recubrimientos. Para un correcto funcionamiento del sistema protector, en el cual la capa de partículas se mantenga adherida, en el que tanto la zona de difusión como el recubrimiento no se degraden, y donde el sustrato metálico no se oxide, no hemos de superar los 900 °C. A temperaturas superiores se formarán boruros frágiles y con distribución no homogénea, y se degradará el recubrimiento formado por $Al_4B_2O_9$. A partir de esta temperatura, no es posible garantizar que la temperatura, composición y comportamiento del recubrimiento serán los adecuados.

6.3.1.2. Recubrimiento sobre aleaciones base níquel

A la hora de fabricar álabes de turbinas, son empleados generalmente aleaciones base níquel, las cuales dependerán de su función dentro de las diferentes zonas. Como se muestra en la figura 17, dentro de una turbina existen zonas más calientes que otras.

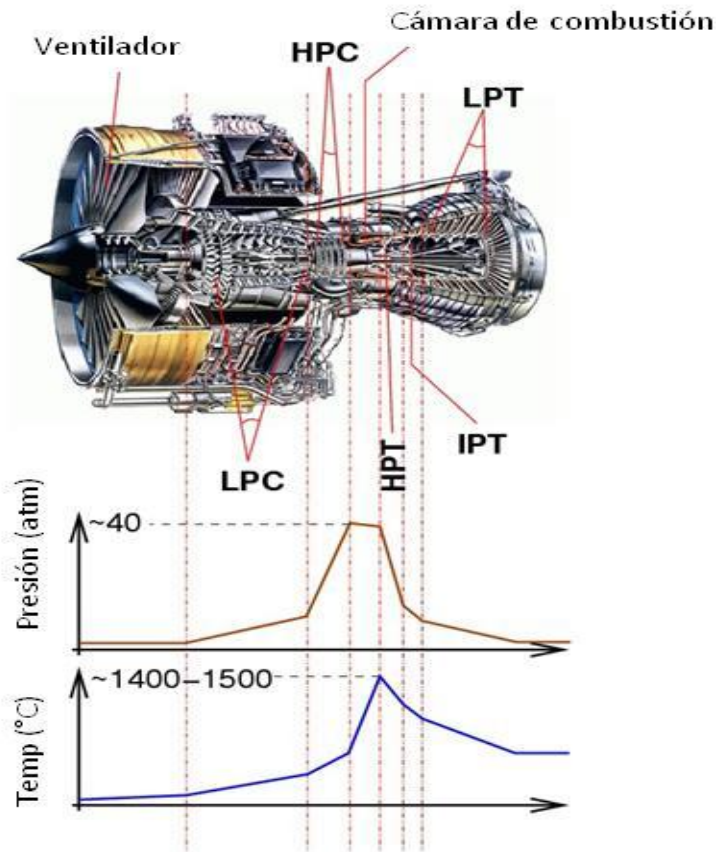


Figura 144: Motor de avión (Rolls-Royce Trent 800), mostrando las diferentes regiones que la componen: IPC (intermediate pressure compressor), HPC (high pressure compressor), HPT (high pressure turbine), IPT (intermediate pressure turbine), LPT (low pressure turbine), así como los perfiles de presión y temperatura a lo largo del motor. Imagen del motor Trent 800 cortesía de Rolls-Royce Plc. Diagramas realizados por Michael Cervenka, Rolls-Royce.

Debido al menor espesor del recubrimiento y a su estructura no se pretende poner a prueba el recubrimiento en los casos en los que la temperatura alcanza su máximo valor dentro de una turbina de gas. Se concluye que una posible aplicación puede ser como recubrimiento de las zonas de baja presión o LPT ("Low Pressure Turbine") en álabes de turbinas en motores para aviación. Estas zonas alcanzan menor temperatura, como se observa en la figura 144, se sitúan entre 700-1000 °C. Debido a ello, los ensayos llevados a cabo sobre los recubrimientos obtenidos sobre aleaciones base níquel han sido expuestas a temperaturas de alrededor de 1000 °C. En el caso de barreras térmicas como es el recubrimiento necesario en turbinas, un primer paso en la verificación de su funcionalidad es por ensayos a largos tiempos, vía ensayos cíclicos y vía ensayos isotérmicos [72]. Debido a esta razón se han programado exposiciones en ambas condiciones.

Ensayos anteriores en los cuales el inconel 738 ha sido sometido tanto a exposición cíclica e isoterma a altas temperaturas como a ensayos de corrosión, revelan que recubrimientos por

aluminización mejoran la resistencia de este material [16]. Frente a oxidación isoterma a 1000 °C, el inconel 738 comienza a presentar pérdidas de peso tras 144 horas, lo que indica que el metal comienza a oxidarse, así como una evidente oxidación interna como resultado de la penetración del oxígeno hacia el interior del material. Frente a ensayos cíclicos a 900 °C el inconel 738 oxida rápidamente y presenta tras 90 ciclos de 1 hora, una clara descamación de la superficie [16].

En el caso del estudio del comportamiento a alta temperatura de las aleaciones base níquel con recubrimiento a base de partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm , los resultados tras la exposición se han mostrado en el capítulo 5.3.1.1. Al avanzar el tiempo de exposición se observa un cambio en la composición de los recubrimientos, evolución que se representa en la figura 86. Al inicio del proceso se identifican tan sólo alúmina y aluminuros de níquel, y al ir avanzando el tiempo de exposición van apareciendo distintas fases. Tras 1000 horas se identifica con claridad la espinela NiAl_2O_4 aunque la adhesión al sustrato es fuerte, a pesar de la aparición de esta fase. Sin embargo, a partir de 2000 horas y más claramente a partir de 3000 horas se detecta la formación de la fase TiO_2 , y es a partir de ese momento cuando la adhesión del recubrimiento comienza a fallar.

El níquel está presente en gran cantidad en la composición de la aleación inconel 738 y se ha visto anteriormente cómo los elementos de aleación difunden también hacia las partículas de aluminio, por lo que no sorprende detectar la aparición de NiAl_2O_4 incluso desde el principio del proceso. Este níquel situado en las partículas de aluminio también da lugar a formación de espinelas. Sin embargo, el titanio se encuentra presente en esta aleación en pequeños porcentajes, 3,4%. Esto implica que aún en el caso de que este compuesto pudiera difundir hacia las partículas, la concentración sería tan pequeña que difícilmente sería posible detectarlo tan claramente mediante difracción de rayos X como es posible en los diagramas obtenidos tras 3000 horas de exposición. En ensayos de difusión realizados entre níquel y titanio se observa que a partir de 770 °C, la difusión entre ambos compuestos en estado sólido se ve favorecida [180, 181]. En inconel 738, cuanto mayor es la temperatura mayor es la velocidad de difusión del titanio hacia las zonas con diferente gradiente de concentración [109]. En este caso correspondería a la zona aluminizada. Han sido por ello ampliamente estudiados los métodos de soldadura de este material, ya que en este caso el titanio se acumula en la zona afectada por el calor (HAZ), fragilizándola [109]. El óxido de aluminio es un compuesto denso, se trata de un óxido estable y poco poroso. Otros óxidos como por el ejemplo el óxido de hierro, son porosos y se desescaman con facilidad. Por ello se dedujo que la aparición de los óxidos de titanio podrían ser el origen de la falta de adhesión al sustrato, en el caso en que estas formaran estructuras porosas y poco adherentes que pudieran permitir que el oxígeno atmosférico penetre. Por ello, se ha realizado un análisis mediante MEB de una de las probetas expuestas a temperaturas por encima de 950 (figura 145). En esta imagen se observa, que a temperaturas por encima de 950 °C los elementos de aleación difunden rápidamente hacia la superficie del material. Especialmente el titanio, migra hacia la zona más externa de la superficie. Al oxidar se forma

óxido de titanio, que como se aprecia es poroso y poco adherente. Al aplicar un recubrimiento sobre el material, si éste se degrada y forma este óxido, es probable que la capa se desprenda con facilidad. Esto indica que la barrera de óxido formada pasa a ser en cierta manera porosa a medida que el tiempo de exposición (a temperaturas por encima de 950 °C) aumenta.

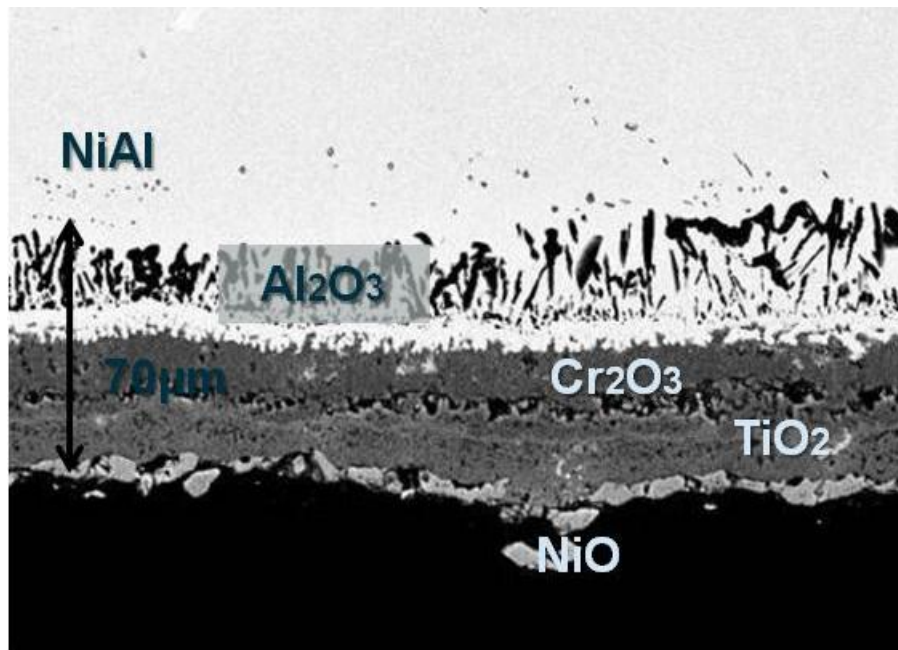


Figura 145: Micrografía del corte transversal de una probeta de IN738, expuesta a tratamiento isoterma de oxidación a 1050°C 100 horas.

Tras la formación de los recubrimientos se ha observado como el titanio se acumula en regiones cercanas a la superficie externa del material base (figura 62), por lo que la detección de óxido de titanio tras tiempos más largos de exposición implicaría que el oxígeno atmosférico de alguna manera está teniendo acceso a este titanio acumulado en las regiones más externas del metal. El titanio, al migrar a las regiones más externas de la superficie metálica, pasa a convertirse en el elemento formador del TGO. Así, el óxido superficial formado es TiO_2 , que al ser poco adherente y poroso, puede provocar el desprendimiento del recubrimiento (figura 147).

Para confirmar la efectividad de la barrera térmica formada, y poder determinar si este efecto de desprendimiento de los recubrimientos puede ser evitado, se han realizado ensayos por dos vías diferentes: una a temperaturas por encima del valor de degradación del material, a 1000 °C, aplicando la temperatura a todo el material (forzando así la degradación del material), y otra aplicando la temperatura tan sólo por la zona del material recubierta. Se pretende así permitir a la capa de partículas actuar como barrera térmica, ya que ello sólo es posible si existe un gradiente de temperatura. Así, se observa que al aplicar la temperatura en toda la probeta, no se permite al recubrimiento actuar como barrera térmica, la microestructura se degrada (figura 96) y se forma una capa de óxido de titanio en la superficie del material (figura 97). Cuando el ensayo se repite pero aplicando la temperatura

tan sólo en la cara recubierta del material, la capa de partículas actúa como barrera térmica y se observa como su capacidad de aislar frente a altas temperaturas protege la microestructura del material (figura 99), evita la migración de los elementos de aleación y por tanto la aparición de óxido de titanio (figura 100). Un efecto curioso es que la composición de la capa tras su formación (figura 61) contiene aún las fases γ y θ de la alúmina, que no han transformado aún a fase α . Cuando se expone el recubrimiento a 1000°C en su totalidad, todo el sistema está sometido a esta temperatura y por tanto hay una transformación completa a fase α (figura 98). Sin embargo, cuando la temperatura se aplica en la cara recubierta de la probeta, hay un gradiente de temperatura y estamos permitiendo que la capa de partículas actúe como barrera térmica. Así, el metal se protege y la microestructura se mantiene, evitando la migración de los elementos de aleación, pero además el efecto de barrera térmica es tan intenso, que las fases γ y θ aún son detectables (figura 101). Eso implica que la capa de partículas huecas de aluminio, crea un gradiente de temperatura incluso a lo largo de la propia capa que permite la coexistencia de las diferentes fases. Con respecto a los valores observados en la tabla 15, el gradiente debería ser como se describe en el esquema mostrado en la figura 146:

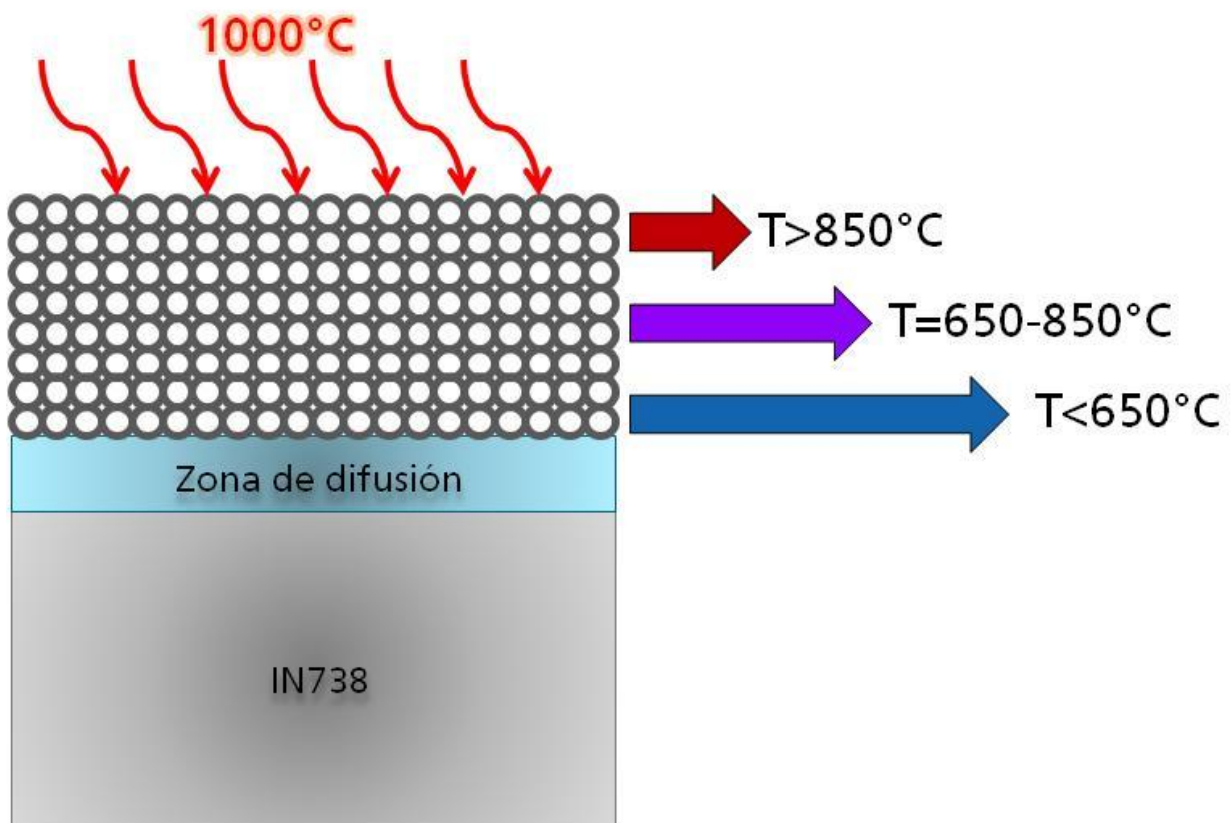


Figura 146: Representación esquemática del gradiente de temperaturas creado por la capa de partículas huecas esféricas de alúmina al someterse a 1000 °C tan sólo por la cara recubierta de la probeta.

Durante la exposición total del recubrimiento obtenido mediante partículas de aluminio de tamaño comprendido entre 1-20 μm sobre IN 738 se observa una evolución en la morfología de la zona de difusión. Entre la figura 87 (recubrimiento tras 1000 horas de exposición

isoterma a 1050 °C) y la figura 89 (recubrimiento tras 3000 horas de exposición isoterma a 1050 °C) puede detectarse un aumento del área ocupada en la zona de difusión por las fases de tonalidades más claras. El aluminuro de níquel identificado mediante difracción de rayos X es mayoritariamente la fase NiAl. En el capítulo introductorio acerca de los aluminuros de níquel (1.3.2.3) se definen las diferentes fases posibles Ni-Al. Evidentemente, cuando la temperatura se encuentra por encima del límite del material, en este caso 950 °C, el material se degrada. La fase NiAl (β) forma recubrimientos de alúmina compactos, poco porosos y prácticamente puros, lo que la convierte en favorita a la hora de diseñar barreras térmicas cuyos TGO serán así capaces de evitar la penetración de oxígeno y elementos corrosivos. Por otra parte, se define también la fase Ni₃Al (γ'), fase más pobre en aluminio que la fase β y que aparece como posible fallo de las barreras térmicas [33]. Al aumentar el tiempo o temperatura de exposición la concentración de aluminio va decayendo, dando paso a la formación de estas fases empobrecidas en aluminio. El área de la zona de difusión presente desde el inicio del proceso, de tonalidad más oscura, puede relacionarse con la fase β -NiAl, detectada mediante difracción de rayos X desde el inicio del proceso. Esta técnica no identifica otra fase Ni-Al diferente, pero gracias a los análisis lineales de composición presentados en la figura 90 se puede identificar esta zona blanquecina que aparece tras periodos más largos de exposición como γ' -Ni₃Al, ya que al atravesar esta zona (figura 90 b) se observa un ligero incremento en la señal emitida por el níquel, y simultáneamente una reducción de la señal emitida por el aluminio. La concentración atómica obtenida mediante EDX confirma su fórmula en este área. Por ello, se puede afirmar que el recubrimiento también sufre degradación con la temperatura, ya que el aluminio continúa difundiendo hacia el interior del metal a medida que aumente el tiempo de exposición. Si se pretende exponer este sistema a temperaturas que supongan que el material sufra temperaturas que a pesar de la reducción que provoca la barrera térmica superen el límite del material, habrá que modificar el sistema de recubrimiento. Experimentación previa sobre este efecto ha demostrado que es posible adicionar elementos que varíen ligeramente este comportamiento.

En el caso de C-Y. Bai se muestra cómo pequeñas adiciones por electrodeposición de elementos como rodio o paladio son capaces de aumentar la actividad del aluminio, incrementando su velocidad de difusión y su reactividad. De esta manera, las fases ricas en aluminio pueden mantenerse estables durante tiempos más largos [16]. Esto podría plantearse como una solución a la degradación de los recubrimientos tras exposición a temperatura. Habrá también que continuar la experimentación para establecer el tiempo de vida de estos recubrimientos.

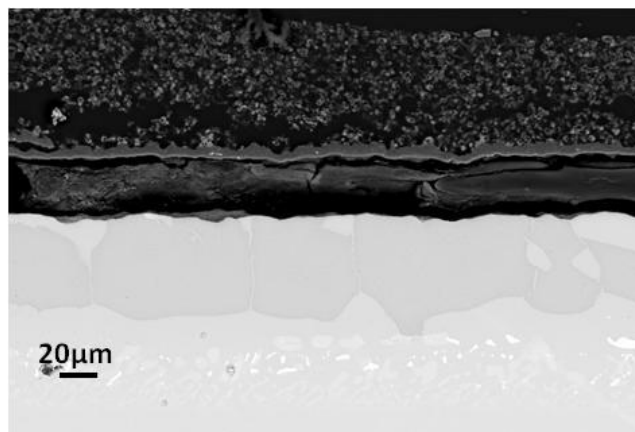


Figura 147: Micrografía del corte transversal de un recubrimiento obtenido mediante partículas de aluminio de tamaño 1-20 μm sobre IN 738, tras 3000 horas de exposición isoterma a 1050°C, mostrando las regiones con mayor proporción de fase β y fase γ' .

Por último, queda por explicar la razón por la que la estructura cubierta por agujas de alúmina observada tras la manufactura del recubrimiento a 950 °C durante 50 horas (figura 60) desaparece tras la exposición de las muestras a alta temperatura tanto en ensayos cíclicos (figura 93) como isoterms (figura 85). Como se deduce de la discusión llevada a cabo en el punto 6.2.3.1, durante la transformación de la alúmina a fase alfa cuando la temperatura aumenta hay una reducción del volumen, lo que implica una contracción de las paredes de las esferas huecas y por tanto formación de grietas a través de las cuales el aluminio escapa para oxidarse inmediatamente y dejar estas estructuras. Las agujas así formadas estarán compuestas inicialmente por las fases gamma y theta. Cuando sufran de nuevo la transformación en fase alfa y vuelvan a sufrir una contracción del volumen, se desprenderán probablemente de la estructura, ya que perderían esa forma acicular durante esta reducción del volumen. Por ello, no son visibles tras largos periodos de exposición a altas temperaturas, cuando todo el sistema ha sufrido la transformación a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.3.2. Ensayos de dureza

Los ensayos de micro-dureza son muy apropiados para determinar las propiedades de la zona de difusión, ya que no sólo proporcionan información acerca de la dureza del material sino que ésta puede ser directamente relacionada con su contenido en aluminio y cromo.

La presencia de precipitados de cromo de mayor dureza se confirma mediante esta técnica, así como la formación de una capa de difusión bifásica, ya que se pueden observar cambios en el valor de la dureza obtenido. Cuanto mayor es el contenido en aluminio mayor es la fragilidad del material intermetálico obtenido, y en consecuencia la dureza aumenta al acercarnos a la superficie del material, más cercana a las partículas de aluminio.

Los valores obtenidos reflejan que los aluminuros de níquel presentan una menor dureza que los aluminuros de hierro y por tanto una mayor fragilidad. La diferencia de dureza entre las fases es también menos drástica en los aluminuros de níquel que en el caso de los aluminuros de hierro (figura 114 y figura 116). Por otra parte, se observa una evolución en la

dureza al aumentar el tiempo de exposición a temperatura. El valor de la dureza se reduce, lo cual puede deberse tanto a la reducción de la concentración de aluminio debido a su difusión hacia el interior del sustrato, como a la relajación de las tensiones al aumentar el tiempo de exposición.

Gracias a este método se puede confirmar el mecanismo propuesto en figura 130, en el que se establece que se forma una zona de difusión bifásica compuesta por una capa externa formada por FeAl_3 y por una capa más interna de Fe_2Al_5 (al contrario que en otras técnicas de aluminización). La dureza obtenida para la zona más interna de la capa de difusión es 950HV (figura 116), lo cual corresponde al valor obtenido por A. Agüero et al. para este mismo material [63]. La zona externa ha de ser FeAl_3 , fase Fe-Al aún más rica en aluminio, ya que la dureza es aún mayor: el valor obtenido es de 900 HV, pero al haberse agrietado hay relajación de tensiones, lo cual reduce el valor de la dureza en ese punto. Al aumentar el tiempo de exposición la dureza de la zona difusión disminuye (figura 117), lo cual implica que las fases aquí presentes evolucionan hacia aluminuros de hierro con menor contenido en aluminio. Las fases FeAl y Fe_3Al se forman a expensas de las fases más ricas en aluminio.

Estas medidas proporcionan información de gran importancia para el caso de la aluminización sobre sustratos base hierro, donde tras estos experimentos se pone de manifiesto la fragilidad de la zona de difusión (figura 116). Al someter a la zona aluminizada a la micro-indentación ésta se agrieta. Pero la propagación de la grieta tiene lugar de forma paralela a la superficie, fenómeno que se observa en todos los especímenes en los que se ha producido agrietamiento. Esta forma de propagación supone una ventaja para el proceso, ya que en los casos en los que el material se vea sometido a presión y se agriete, el metal base seguirá estando protegido. Grietas perpendiculares a la superficie que crezcan lo suficiente podrían permitir el acceso de oxígeno y facilitar la oxidación del sustrato. Pero en este caso, al no crecer hacia el interior del metal, evitan durante más tiempo que éste se oxide. En el caso de aluminización por "slurries" llevado a cabo por A. Agüero et al., la formación de grietas tiene lugar de forma perpendicular a la superficie, aunque tras largos tiempos de exposición no ha resultado ser un inconveniente ya que las grietas no se propagan hacia el metal base [63]. En nuestro caso serían necesarios también tiempos más largos para decidir el efecto que la formación de estas grietas podría tener. En cualquier caso, la principal diferencia con otros tipos de aluminización es que, en el recubrimiento desarrollado en esta Tesis, se forman grietas sólo en caso de aplicar una fuerte presión sobre el material mientras que en otros procesos de aluminización se crean grietas (perpendiculares a la superficie) directamente tras el tratamiento térmico de formación del recubrimiento [63, 182, 183]. Las grietas perpendiculares a la superficie indican que se han formado debido a los diferentes valores de CET entre las fases. Al ser los aluminuros de hierro más frágiles que el metal base, se agrietan al intentar ajustarse a los cambios de volumen que el sustrato sufre durante el tratamiento térmico. Durante el enfriamiento el metal se comprime, y la zona de difusión recién formada se agrieta. En nuestro caso no aparecen estas grietas tras la formación del recubrimiento, y sin embargo en la superficie del material se ha observado la formación de

FeAl_3 , compuesto de elevada dureza. La única diferencia con respecto a la aluminización común es que, en el caso del recubrimiento desarrollado en esta Tesis, además de la zona aluminizada se mantiene una capa de partículas huecas de alúmina de gran adherencia al sustrato. La teoría encontrada para explicar este efecto es que la capa de partículas, la zona de difusión y el sustrato metálico, al tener gran adherencia entre sí, actúan como un material compuesto en el cual las tensiones pueden distribuirse. Se trataría de un efecto similar al observado en el ejemplo del hormigón armado, donde las tensiones de compresión son absorbidas por el hormigón, que forma gran cantidad de microgrietas que permiten al material absorber las tensiones sin romperse. La capa formada por partículas huecas de alúmina puede dar lugar a un efecto similar debido a su estructura: en caso de que se inicie una grieta en la capa de partículas ésta no se propagará, ya que aunque esta capa sea compacta, cada esfera es un componente individual. La grieta se propagará únicamente a través de una esfera, pero desde ella no tiene por qué transferirse a las que la rodean. Así en este caso, al igual que en el caso del hormigón armado, las tensiones de compresión son absorbidas por la capa de partículas y de este modo se evita el agrietamiento del material. Se trataría de un efecto de gran interés.

6.3.3. Ensayo de barrera térmica

Tras los ensayos llevados a cabo sobre las capas de partículas, se ha comprobado su eficacia como barreras térmicas. En la figura 118 se observa la diferencia de temperatura registrada entre la cara expuesta a temperatura y la cara no expuesta, en recubrimientos sin metal base de alrededor de 300 μm de espesor.

Al haberse planteado algunas regiones de las turbinas como potencial aplicación para este tipo de recubrimiento, y al ser común que en estos componentes el lado no expuesto a temperatura sea refrigerado, se han llevado a cabo las medidas tanto con refrigeración externa facilitada por un ventilador instalado en el sistema de medida, como sin ella. En ambos casos se registra un fuerte aislamiento térmico, que alcanza los 356°C cuando no hay ventilación y los 550 °C en caso de aplicarse refrigeración, en medidas llevadas a cabo tras una hora de exposición del recubrimiento.

Según se mostraba en la figura 20 y en la figura 21, el coeficiente de conductividad térmica de la alúmina es menor que en el caso de la YSZ, razón por la cual es ésta última la seleccionada de forma general en sistemas TBC. Sin embargo, el valor de conductividad térmica depende no sólo del material cerámico seleccionado sino también de la estructura del material, que puede proporcionar una contribución extrínseca. Esto se debe a que la transmisión del calor en sólidos generalmente tiene lugar mediante tres mecanismos: (1) Por movimiento electrónico, controlando el proceso a bajas temperaturas); (2) Por vibraciones de red, controlando el proceso a temperaturas intermedias; (3) Por radiación, controlando el proceso a elevadas temperaturas [184]. Se ha demostrado que mediante la introducción de defectos o inhomogeneidades en el cristal o en la distribución de los granos, es posible reducir los valores de conductividad térmica de un material [60]. Un aumento en la

porosidad del material, por ejemplo, ha demostrado tener una profunda influencia en los valores de conductividad térmica de barreras térmicas [185]. Este efecto tiene una influencia mayor incluso que la variación del tamaño de grano [60, 186]. Esto puede servirnos de razón evidente por la cual, a pesar de utilizar un material con valores de aislamiento térmico más reducido, es posible obtener esta reducción de temperatura.

El aire contenido en el interior de las partículas actúa como elemento aislante de la temperatura. En turbinas de gas se utiliza generalmente un sistema de refrigeración que al ser simulado mediante ventilación externa demuestra que este efecto de barrera térmica proporcionado por el aire contenido en las partículas mejora ostensiblemente al aplicar un flujo de aire fresco. Éste circula a través del interior de las esferas huecas, renovándose continuamente y reduciendo en mayor grado la temperatura que el sustrato metálico ha de soportar.

7. Conclusiones

Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas tras la experimentación llevada a cabo se refieren a continuación.

1. La mayoría de las técnicas de aluminización y de sinterización de partículas de aluminio suelen verse impedidas por la elevada estabilidad de la capa de óxido de aluminio superficial desarrollada, la cual impide el contacto entre las partículas. Generalmente se requieren atmósferas protectoras que encarecen y dificultan el proceso. En esta Tesis sin embargo, se ha observado que la aluminización mediante partículas esféricas de aluminio permite llevar a cabo el proceso en atmósfera de aire y sin necesidad de compactación previa, siendo incluso beneficios la presencia de un medio oxidante. De este modo se fortalece la capa de óxido formada alrededor de las partículas y la forma esférica se mantiene incluso al alcanzar el punto de fusión del aluminio, y al mismo tiempo no impide la formación de una zona de difusión entre el metal y el recubrimiento.

2. Las condiciones necesarias para producir recubrimientos de calidad varían en función del sustrato metálico empleado. Los tratamientos térmicos más adecuados para la producción en atmósfera de aire han sido definidos durante el transcurso de esta experimentación, y son los siguientes:

321 ss \rightarrow 275 °C, 30 minutos; 650 °C, 5 horas

IN738 \rightarrow 275 °C, 30 minutos; 950 °C, 50 horas

3. La teoría propuesta por V. Kolarik et. Al [131] para la justificación de la aparición de estructuras aciculares sobre la superficie de las partículas esféricas de aluminio cuando los fenómenos de oxidación a alta temperatura tienen lugar, ha sido confirmada en el capítulo 6.2.3.1. La transformación de las fases metaestables de estructura desordenada en la fase α , de alto grado de orden estructural, provocan una contracción del volumen, que da lugar a que el aluminio fundido fluya a través de los poros y grietas hacia el exterior de las esferas. al oxidar rápidamente una vez escapa de las esferas y entra en contacto con el aire, solidifica en forma de alúmina con esta característica estructura alargada. La experimentación llevada a cabo en esta Tesis ha permitido no sólo confirmar la teoría de V. Kolarik et al., sino complementarla además al comprobar mediante los análisis mediante difracción de rayos X que estas transformaciones tienen lugar mediante la secuencia de transformación de las fases metaestables: $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$.

4. Al suministrar aluminio al metal base durante la aluminización de sustratos base hierro, la concentración va aumentando en la disolución sólida formada hasta que las primeras fases más pobres en aluminio comienzan a precipitar. Si el suministro de aluminio continúa, aparecerán las fases más ricas en aluminio, FeAl_3 y Fe_2Al_5 . Mediante el proceso de aluminización realizado en esta Tesis se obtienen zonas de difusión bifásicas, compuestas por una zona rica en Fe_2Al_5 (cercana al sustrato metálico) y otra rica en FeAl_3 (cercana a la

capa de partículas esféricas de aluminio). En este caso se cree que esto indica la existencia de un proceso con dos reacciones de formación paralelas: en la primera la zona compuesta por Fe_2Al_5 se forma al difundir aluminio hacia el sustrato metálico, rico en diferentes elementos de aleación que provocan que la fase formada no tenga una composición de mayor concentración de aluminio que Fe_2Al_5 debido a la existencia de un gran número de reacciones secundarias y a la barrera que el cromo supone frente a la difusión del aluminio. En la segunda, el aluminio fundido que difunde hacia el metal, al hacerlo en una gran cantidad y ser la temperatura del proceso mucho menor que en el caso de las aleaciones base níquel, no difunde por completo hacia el interior del sustrato sino que parte se va depositando y acumulando sobre la superficie metálica. En este caso, son los elementos de aleación del sustrato metálico los que difunden hacia la superficie para reaccionar con este aluminio, dando lugar por ello a la formación de aluminuros pero aún más ricos en aluminio al ser esta la base sobre la que se forman.

5. En el proceso de formación de recubrimientos tanto sobre base níquel como sobre base hierro, la zona de difusión se encuentra limitada por una región donde se concentran precipitados de cromo. Este efecto se intensifica al aumentar el tiempo de exposición a alta temperatura (figura 88, figura 95, figura 113). El cromo presenta una reducida solubilidad en aluminio (elemento que ha de difundir a su través) y en níquel (elemento presente en ambas aleaciones), mientras que el aluminio presenta una elevada solubilidad en cromo. El aluminio difunde sin inconveniente hacia el interior del sustrato, pero el cromo forma rápidamente soluciones sobresaturadas y precipita. Este efecto resulta sin embargo favorecedor, ya que esta zona rica en precipitados de cromo parece contener y limitar la zona de difusión, evitando así durante más tiempo que la concentración de aluminio en la zona de difusión se reduzca al difundir éste hacia el interior del sustrato.

6. Gracias al efecto de formación de paredes finas en las partículas de aluminio observado en la experimentación llevada a cabo en esta Tesis, es posible controlar el proceso para, en función de que sea más conveniente, obtener sistemas de recubrimientos completos incluyendo la capa de partículas huecas que actúe como barrera térmica, o materiales únicamente aluminizados y sin la capa de partículas. Se ha llamado así al efecto por el cual aparece una capa de esferas huecas formadas por una capa fina de alúmina en contacto directo con la superficie metálica. Por lo general, esto da lugar al desprendimiento de las capas a través de estas esferas de pobre resistencia mecánica. Las condiciones de temperatura y tamaño de partícula necesarios para dar lugar a la aparición de este fenómeno han sido determinados:

Este fenómeno aparece en el caso de utilizar las partículas de mayor tamaño (30-50 μm), ya que la capa de óxido que desarrollan en su superficie es más fina en comparación con su volumen total con respecto a las partículas de menor tamaño. Contienen a su vez mayor cantidad de aluminio en su interior, el cual fluye con facilidad a través de esta capa de óxido de menor espesor. El acceso de oxígeno al interior del recubrimiento en comparación con la

velocidad a la que el aluminio escapa de ellas es insuficiente, dando lugar a que estas queden huecas y formadas por una película de óxido muy fina, con poca resistencia mecánica. Las partículas de mayor tamaño dan lugar a un menor número total de puntos de contacto entre esferas, lo cual implica un menor número de posibles caminos de difusión. Por ello, la difusión del aluminio ocurre mayoritariamente desde las partículas más cercanas al sustrato.

Si la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del aluminio, los procesos de difusión se verán también menos activados. A temperaturas por debajo de 650°C tienen lugar preferentemente a cortas distancias, por lo que aparece también este fenómeno.

7. Por lo general, los tratamientos superficiales como la aluminización conllevan la preparación y limpieza del sustrato metálico. En este estudio se ha demostrado que el conocimiento del efecto que la preparación superficial tiene en la adhesión del recubrimiento al sustrato, puede suponer el éxito o el fracaso del experimento, aún cuando el resto de los parámetros son los más adecuados para su desarrollo. La presente Tesis doctoral muestra un estudio completo en este sentido, que no sólo pone de manifiesto la importancia e influencia de la preparación superficial, sino que define los parámetros más adecuados de que conducen a la obtención de recubrimientos óptimos. La superficie ha de tener una rugosidad determinada, que facilite el contacto con las partículas. Una mayor rugosidad superficial provee de un mayor número de puntos de contacto entre superficie y partículas, y por tanto de mayor número de caminos de difusión. Sirve por tanto de punto de anclaje para el recubrimiento. En este caso se obtienen los mejores resultados con pulido 500 SiC. Una rugosidad menor no proporciona una adhesión suficiente. Sin embargo, una rugosidad excesiva requiere aplicar una mayor cantidad de "slurry" para recubrir la superficie por completo. Además, al proporcionar una mayor superficie específica aumenta la reactividad superficial y se aceleran los fenómenos de oxidación.

8. Los estudios acerca del comportamiento frente a oxidación a alta temperatura de las esferas de aluminio nos revelan la influencia del tamaño en la evolución que sufren. Las partículas pequeñas reaccionan con el oxígeno a velocidades superiores que las de mayor tamaño, oxidan a gran velocidad, formando una capa de alúmina a expensas de la totalidad del aluminio contenido en su interior. Cuando el tamaño va aumentando, aumenta también la cantidad de aluminio que se mantiene en el interior de las partículas y disminuye el espesor de la capa de óxido que desarrollan en su superficie. Durante este estudio se ha podido comprobar cómo a medida que aumenta el tamaño de partícula disminuye la intensidad de la señal de la fase θ -Al₂O₃, lo cual ha sido justificado en términos de los coeficientes de absorción: El aluminio posee un mayor coeficiente de absorción, lo cual implica que absorbe más radiación durante el análisis por DRX. La señal obtenida tras el proceso será más pobre cuanto mayor sea la cantidad de aluminio contenido en la partícula.

9. Los procesos de aluminización no suelen tener en cuenta el tamaño inicial de partícula empleado. Sin embargo, durante el transcurso de la experimentación aquí detallado se pone de manifiesto que se trata de un parámetro de gran importancia en los procesos de aluminización del sustrato metálico, ya que las partículas de pequeño tamaño oxidan tan rápido que apenas aportan aluminio a la zona de difusión. Las partículas de mayor tamaño dan lugar a un mayor grado de sinterización, gracias a que la mayor cantidad de aluminio favorece los procesos de sinterización en fase líquida, pero forman pobres zonas de difusión ya que tienen un menor número de puntos de contacto entre partículas. Partículas de tamaño intermedio dan lugar a excelentes zonas de difusión, pero pobre sinterización al contener menos aluminio líquido. Las mejores condiciones para la aluminización se obtienen al combinar las propiedades que proporcionan los diversos tamaños de partícula disponibles. Aluminización mediante una mezcla de partículas con rango de tamaño 1-20 μm forma recubrimientos de gran adherencia, con zonas de difusión amplias y homogéneas, y gran estabilidad frente a la exposición a altas temperaturas. Las partículas de mayor tamaño proporcionan mayor cantidad de aluminio al sistema y facilitan los procesos de sinterización, mientras que las partículas de menor tamaño ocupan los espacios entre las esferas, generando un mayor número de puntos de contacto y facilitando la difusión del aluminio hacia el sustrato.

10. En la investigación llevada a cabo F. Pedraza et al. queda reflejado que al aluminizar níquel puro, los recubrimientos formados por partículas de aluminio se forman con mayor facilidad que al incrementar la cantidad de elementos aleantes del metal empleado como sustrato [146]. La aluminización sobre la aleación austenítica, con mucho menor contenido en níquel ha de ser por tanto más sensible a los parámetros de formación como queda reflejado en los resultados obtenidos tras nuestra investigación. La formación de recubrimientos ha de hacerse a temperaturas por debajo de los tratamientos térmicos realizados sobre el material para la obtención de la microestructura deseada. En el caso de la aleación 321ss son 800-850 °C. A estas temperaturas más bajas, los procesos de sinterización y difusión se ven más limitados, y no se alcanza la formación de la fase α de la alúmina, tan sólo las fases metaestables γ y θ se forman. Éstas son más porosas y menos compactas que la fase α . Sin embargo, gracias a la adición de pequeñas adiciones de boro al "slurry" empleado, se obtienen recubrimientos con mayor adhesión al sustrato, así como mejorada resistencia frente a largos tiempos de exposición a temperatura. Sobre la superficie se forman "whiskers" de borato de aluminio cubriendo las esferas huecas de alúmina. La introducción de nano "whiskers" en materiales cerámicos puede conducir a mejoras de las propiedades mecánicas, como mayor resistencia a la fractura, a la flexión y al choque térmico [172]. La combinación de la alúmina con los "whiskers" formados ha permitido extrapolar también la aplicación de los recubrimientos desarrollados en esta Tesis a aquellos sustratos metálicos en los que la adhesión estaba de alguna manera impedida.

La sinterización en estos recubrimientos se ve a su vez mejorada gracias a la utilización de pequeñas partículas de boro cristalino, que oxidan con facilidad. El óxido de boro funde a

450 °C, y forma una película líquida alrededor de las partículas que reacciona con la alúmina para generar $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ y dar lugar a una capa de partículas con un alto grado de sinterización.

11. Sobre la aleación IN738, la formación de recubrimientos con boro resulta en el desprendimiento de las capas, lo que se ha asociado a la formación de boruros de aluminio en la zona de difusión a temperaturas por encima de 900 °C [164]. Éstos crecen de forma no homogénea y tienen una mayor dureza, por lo que las capas presentan menor adhesión y las zonas de difusión mayor fragilidad.

12. Los mecanismos propuestos hasta el momento para la formación del borato de aluminio no consiguen explicar su formación bajo las condiciones que aquí se emplean. Por ello, se ha propuesto un mecanismo de reacción sólido-líquido-sólido (S-L-S) para la formación del compuesto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ a partir de "slurries" de aluminio y boro. En éste, el óxido de boro líquido disolvería a la alúmina formando el sistema Al-B-O. Cuando el líquido se vea sobresaturado comenzarían a precipitar los cristales ortorrómbicos del borato de aluminio en forma acicular sobre la superficie de las partículas.

13. Los ensayos de micro dureza ponen de manifiesto la fragilidad de las zonas de difusión en los recubrimientos obtenidos mediante aluminización sobre sustrato base hierro, en comparación con aquellos formados sobre sustratos base níquel. Los aluminuros de níquel poseen una dureza mucho menor que los aluminuros de hierro.

Generalmente, los procesos de aluminización dan lugar a recubrimientos en los cuales se observa la formación de grietas perpendiculares a la superficie, debido a las tensiones de compresión generadas durante el enfriamiento del material. En el recubrimiento desarrollado en esta Tesis no se observa este efecto, efecto que se ha asociado al un elemento que lo diferencia con respecto a los otros: la presencia de una capa de partículas esféricas huecas de alúmina. Gracias a la gran adhesión al sustrato que presenta, parece capaz de absorber las tensiones de compresión y relajarlas en forma de microgrietas. Éstas se propagarán a lo largo de cada esfera, pero al ser cada una de ellas una partícula individual, el agrietamiento no puede propagarse a lo largo de toda la capa de partículas.

14. El aire contenido en las esferas huecas de aluminio provee al material de un excelente comportamiento como barrera térmica. El valor obtenido es comparable al que se obtiene al comparar con una barrera térmica convencional de zirconia estabilizada con itria (YSZ), por lo que este novedoso sistema de recubrimiento desarrollado puede ser considerado como una potencial alternativa frente a las costosas barreras térmicas fabricadas actualmente.

15. Ensayos anteriores han revelado que a temperaturas superiores a 950 °C, la aleación base níquel IN738 comienza a degradarse. Por este motivo su temperatura de formación se encuentra por debajo de este valor. Tras la exposición a temperatura, se observa cómo por encima de los 1000 °C el material comienza a degradarse (ya que el recubrimiento no se ha aplicado alrededor de toda la superficie de las probetas), detectándose la formación de

óxido de titanio poroso y pulverulento en la superficie del metal y provocando el desprendimiento de la capa de partículas. Sin embargo, la adherencia entre la capa de partículas y el TGO es fuerte, manteniéndose unidas tras el desprendimiento. No hay fallo del recubrimiento depositado, sino una degradación del metal base, que forma bajo el TGO un óxido no adherente. Al haberse demostrado el efecto de barrera térmica que éstos recubrimientos poseen, podemos afirmar que el sustrato se encuentra ampliamente protegido, ya que al reducir la temperatura en varios cientos de grados se evita que el metal sufra esta degradación.

16. Tras el estudio del recubrimiento obtenido por este método y su caracterización, puede concluirse que es posible formarlos de forma satisfactoria, tanto sobre aleaciones base níquel como base hierro, dando lugar a capas homogéneas y de elevada adherencia. Se obtiene un sistema de barrera térmica completo alternativo a los existentes en la actualidad en un sólo paso, presentando ésta todos los componentes necesarios:

Una capa cerámica o TBC sobre la superficie, de un material con menor conductividad térmica que el sustrato metálico sin protección. En este caso, se trata de partículas esféricas huecas formadas por óxido de aluminio, que poseen la capacidad aislante del aire en combinación con la baja conductividad térmica del óxido de aluminio.

Una película de óxido o TGO formada entre la capa cerámica y el metal, óxido que ha de presentar propiedades de aislamiento, resistencia, y permitir una mejor adhesión del recubrimiento cerámico. En este caso, se trata de película de óxido de aluminio que favorece la adhesión de la capa de partículas a la superficie del sustrato y protege frente a los agentes externos.

Una zona formada por difusión que ha de servir de reserva del elemento formador del TGO. En este caso, se trata de compuestos intermetálicos, aluminuros de níquel y aluminio, en dos fases de distinta concentración. Estos intermetálicos son menos dúctiles que el metal pero poseen una ductilidad superior a la de los materiales cerámicos. Forman por tanto una zona intermedia entre metal y cerámico que ayuda a la acomodación de las diferentes tensiones que ambos sufren durante los tratamientos térmicos.

8. Líneas de futuro

Líneas de futuro

En este trabajo se ha conseguido producir, satisfactoriamente un método de protección frente a la oxidación y a la corrosión a elevada temperatura que cumple las expectativas de aislamiento térmico, de barrera frente al ataque corrosivo, adherente y reproducible.

Aún así, para que esta nueva naturaleza de materiales aluminizados en combinación con recubrimientos TBCs pueda ser aplicado a escala industrial sería recomendable continuar el trabajo realizado hasta el momento, para mejorar tanto el recubrimiento como el método de deposición del mismo.

Aconsejable sería avanzar en el estudio de los recubrimientos y los métodos de deposición para conseguir:

- Desarrollar técnicas de deposición que permitan aplicar recubrimientos de espesor mínimo, que permitan la aplicación de los mismos incluso en los canales de enfriamiento internos, de diámetros pequeños en extremo.
- Desarrollar procesos automáticos de manufactura, de forma que pueda aumentarse el rendimiento del proceso de producción de los recubrimientos y mejorar su reproducibilidad.
- Determinar el tiempo de vida del recubrimiento para un mayor abanico de temperaturas, lo cual permitiría evaluar y conocer el momento exacto en el que deberían retirarse y sustituir los sistemas protectores. De este modo se evitarían fallos del material.
- Establecer los métodos no destructivos más adecuados para el control de los recubrimientos y para predecir el tiempo de vida real remanente de los sistemas recubiertos. La técnica elegida ideal debería ser aquella capaz de identificar defectos, daño por corrosión, espesor remanente de las capas, extensión de las capas de difusión, y daño por fatiga.
- Ensayos in situ de los recubrimientos para estudiar su comportamiento en condiciones reales de trabajo, tanto en cuanto a temperatura como a atmósferas de trabajo.
- Avanzar en los estudios sobre los sistemas recubiertos, para así obtener un conocimiento mayor sobre los fenómenos de degradación y los mecanismos de formación de los sistemas.
- Se han encontrado diversos métodos numéricos que permiten el cálculo de la cantidad de aluminio necesaria para la correcta aluminización de un determinado sustrato, así como el tratamiento térmico más adecuado para la producción de recubrimientos con las mejores propiedades [26]. Sería interesante aplicar estos modelos en nuestro caso para asegurarnos o comprobar que estamos obteniendo el mejor recubrimiento en cada caso.

- Utilización de métodos de caracterización alternativos para un mayor conocimiento del comportamiento del sistema, como la evaluación de los diferentes valores de los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los compuestos formados y su adaptabilidad, medidas de los niveles de tensión, o el comportamiento mecánico. En otros procesos de aluminización como el llevado a cabo por R. N. Wright et al. [49], ha sido llevada a cabo experimentación de este tipo sobre superficies aluminizadas, que podría servir de guía.
- Es un tema de interés actual el lograr aumentar las posibles temperaturas de operación en aceros ferríticos y austeníticos. Sobre aceros austeníticos la viabilidad de la formación de los recubrimientos a base de partículas esféricas de aluminio ha quedado demostrada tras la experimentación aquí descrita. Sin embargo, en el caso de sustratos ferríticos anteriores intentos de aluminización convencional han demostrado que en este tipo de sustratos metálicos la difusión de aluminio hacia el interior del metal ocurre a velocidades superiores, disminuyendo el tiempo de vida del sistema protector. Un aspecto interesante sería evaluar el comportamiento del recubrimiento desarrollada en esta Tesis doctoral sobre sustratos ferríticos. Las partículas esféricas de alúmina contienen aluminio remanente en su interior durante periodos de tiempo más largo, lo cual podría suponer aporte de aluminio al sustrato durante el tratamiento térmico, alargando así el tiempo de vida del recubrimiento protector con respecto a la aluminización convencional de materiales ferríticos.
- Si se desea exponer IN738 a temperaturas aún mayores, experimentación previa ha demostrado que es posible adicionar elementos que varíen ligeramente el comportamiento del aluminio. C-Y. Bai et al. muestra cómo pequeñas adiciones por electrodeposición de elementos como rodio o paladio son capaces de aumentar la actividad del aluminio, incrementando su velocidad de difusión y su reactividad. De esta manera, las fases ricas en aluminio pueden mantenerse estables durante tiempos más largos [16]. Esto podría plantearse como una solución a la degradación de los recubrimientos tras exposición a temperatura, por lo que podría tratarse de idear algún tipo de mecanismo que pueda tener un efecto similar para el desarrollo de los recubrimientos planteados en esta Tesis.

9. Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] P. MAKKONEN, M. MÄKIPÄÄ. *Materials for fluidized bed heat exchangers*. VTT Symposium 233. Baltica VI, Life Management and Maintenance for Power Plants, Vol. 1. June, 2004.
 - [2] G. BONNET, M. MOLLARD, B. RANNOU, J. BALMAIN, F. PEDRAZA, X. MONTERO, M. GALETZ, M. SCHÜTZE. *Initial Aluminizing Steps of Pure Nickel from Al Micro-Particles*. Defects and Diffusion Forum Vols. 323-325, pp. 381-386 (2012)
 - [3] A. AGÜERO. *Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental*. Revista de Metalurgia, 43 (1), pp 63-75, (2007)
 - [4] M. JUEZ-LORENZO, V. KOLARIK, H. FIETZEK, M. ANCHÚSTEGUI. *Diffusion aluminide coatings using spherical micro-sized aluminium particles*. Proc. 7th Int. Conf. Diffusion in Materials DIMAT2008, Lanzarote, Spain (2008)
 - [5] M. DANIELEWSKI, S. SRODA, Z. ZUREK, R. GAJERSKI, I. LALAK. *The new hybrid protective coating for hot corrosion applications*. VTT Symposium 233. Baltica VI, Life Management and Maintenance for Power Plants, Vol. 1. June, 2004.
 - [6] B. L. ARMSTRONG, K. M. COOLEY. *Protection systems: Corrosion Resistant coatings*. Conference: 21st Annual Fossil Energy Conference, Knoxville, TN, USA, (2007).
 - [7] M.G. HOCKING, V. VASANTASREE, P.S. SIDKY, *Metallic and ceramic coatings: production, high temperature properties and applications.*, Longman Scientific & Technical, London (1989)
 - [8] S. KALPAKJIAN, S. R. SCHMID. *Manufacturing engineering and technology*, 4th edition (2001). Prentice Hall Inc. Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A. Pag. 164-165.
 - [9] *Protección anticorrosiva. Fabricación. Montaje*. Tomo 3. Publicaciones Ensidesa: Manuales sobre la construcción con acero (1991)
 - [10] K. SCHNEIDER, R. BAUER, H. W. GRÜNLING. *Corrosion and Failure Mechanisms of Coatings for Gas Turbine Applications*. Thin Solid Films, Vol. 54, pp. 359-367 (1978)
 - [11] Y. ZHANG, A. P. LIU, B. A. PINT. *Interdiffusional Degradation of Oxidation-Resistant Aluminide Coatings on Fe-Based Alloys*. Materials and Corrosion 58, N°10, pp. 751-761 (2007)
 - [12] D. M. MATTOX. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd Edition. Elsevier Inc. (2010)

-
- [13] COMMITTEE ON COATINGS. *High-Temperature oxidation-resistant coating. Coatings for protection from oxidation of superalloys, refractory metals and graphite*. National Academy of Sciences/National Academy of Engineering, Washington D. C. (1970).
- [14] M. JUEZ-LORENZO, V. KOLARIK, H. FIETZEK, M. ANCHÚSTEGUI. *Multifunction high temperature coating system based on aluminium particle technology*. Materials Science Forum 595-598, pp. 769-777 (2008)
- [15] K. SUGANUMA, T. OKAMOTO, M. KOIZUMI, M. SHIMADA. Method for Preventing Thermal Expansion Mismatch Effect in Ceramic-metal Joining. Journal of Materials Science Letters 4, pp. 648-650 (1985)
- [16] C-Y. BAI, Y-J LUO, C-H. KOO. *Improvement of High Temperature Oxidation and Corrosion Resistance of Superalloy IN-738 by Pack Cementation*. Surface and Coatings technology, Vol. 183, pp. 74-88 (2004)
- [17] B. A. PINT, Y. ZHANG, P. F. TORTORELLI, J. A. HAYNES, I. G. WRIGHT. *Evaluation of Iron-Aluminide CVD Coatings for High Temperature Corrosion Protection*. Materials at High Temperatures 18 (3), pp. 1-8 (2001)
- [18] W. TSAI, K. HUANG. *Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel*. Thin Solid Films 366 (2000) 164-168
- [19] B. K. GUPTA, A. K. SARKEL, L. L. SEIGLE. *On the kinetics of pack aluminisation*. Thin Solid Films, 39 pp. 313-320 (1976)
- [20] A. B. SMITH, A. KEMPSTER, J. SMITH, G. W. CRITCHLOW. *The Formation of Aluminide Coatings on Inconel 738 by Conventional Chemical Vapour Deposition: An Initial Study*. Surface Modification Technologies VIII. The Institute of Materials, pp. 875-886 (1995)
- [21] B. K. GUPTA, L. L. SEIGLE. *The Effect on the Kinetics of Pack Aluminization of Varying the Activator*. Thin Solid Films 73, pp. 365-371 (1980)
- [22] X. MONTERO, M. GALETZ, M. SCHÜTZE. A single step process to form an in-situ oxidized alumina foam coating for alloys in extreme environments at high temperatures. Surface and coatings technology vol. 206, iss. 7, pp. 1586-1594 (2011)
- [23] R. W. HECKEL, M. YAMADA, C. OUCHI, A. J. HICKL. *Aluminide coating of iron*. Thin Solid Films, 45 (1977) 367-373.
- [24] K. S. FORCEY, D. K. ROSS, J. C. B. SIMPSON, D. S. EVANS, A. G. WHITAKER. *The use of Aluminising on 316L Austenitic and 1.4914 Martensitic Steels for the Reduction of Tritium Leakage from the NET Blanket*. Journal of Nuclear Materials 161, pp. 108-116 (1989)

-
- [25] A. J. RASMUSSEN, A. AGÜERO, M. GUTIERREZ, M. J. LANDEIRA OSTERGARD. *Microstructures of Thin and Thick Slurry Aluminide Coatings on Inconel 690*. Surface & Coatings Technology 202, pp. 1479-1485 (2008)
- [26] K. MURAKAMI, N. NISHIDA, K. OSAMURA, Y. TOMOTA. *Aluminization of High Purity Iron by Powder Liquid Coating*. Acta Materialia, Vol. 52, pp. 1271-1281 (2004)
- [27] K. MURAKAMI, N. NISHIDA, K. OSAMURA, Y. TOMOTA, T. SUZUKI. *Aluminization of High Purity Iron and Stainless Steel by Powder Liquid Coating*. Acta Materialia 52, pp. 2173-2184 (2004)
- [28] B. G. McMORDIE. *Oxidation Resistance of Slurry Aluminides on High Temperature Titanium Alloys*. Surface & Coatings Technology 49, pp. 18-23 (1991)
- [29] B. RANNOU, F. VELASCO, S. GUZMÁN, V. KOLARIK, F. PEDRAZA. *Aging and Thermal Behavior of PVA/Al Microspheres Slurry for Aluminizing Purposes*. Materials Chemistry and Physics 134, pp. 360-365 (2012)
- [30] P. VISUTTIPITUKUL, N. LIMVANUTPONG, V. KRONGTONG, P. WANGYAO. *Microstructural Characterization of Aluminum Powder Liquid Coating on IN 738 Superalloy*. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 17, N°2, pp. 75-79 (2007)
- [31] G. E. R. SCHULZE. *Metallphysik: Ein Lehrbuch*. Springer-Verlag GmbH (1974).
- [32] P. ADEVA. *Materiales alternativos de las superaleaciones: Compuestos intermetálicos*. Acta Científica y Tecnológica (Revista de la asociación Española de Científicos), n°1. (1999)
- [33] G. SAUTHOFF. *Intermetallics*. VCH (Deutschland)/VCH (NY-USA) (1995).
- [34] Z. LI, W. GAO. *High temperature corrosion of intermetallics*. In: *Intermetallics Research Progress*, Editor Y. N. Berdovsky. Nova Science Publishers Inc. NY (2008)
- [35] P. PAUFLER. *Kristallographie* 170, 144 (1985)
- [36] P. PAUFLER. *Intermetallische Phasen: Autorenkollektiv*. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, pp. 165-187 (1976).
- [37] N. VOUDOURIS, C. CHRISTOGLU, G. N. ANGELOPOULOS. *Formation of Aluminide Coatings on Nickel by a Fluidised Bed CVD Process*. Surface and Coatings Technology, Vol. 141, pp. 275-282 (2001)
- [38] M. H. YOO, C. L. FU. *Fundamentals of mechanical behaviour in structural intermetallics-A synthesis of atomistic and continuum modeling*. Structural Intermetallics 213, pp 283-292 (1992)
- [39] C. T. LIU, J. O. STIEGLER. Science 226, 636-642 (1984)

-
- [40] K. AOKI, O. IZUMI. *J. Jpn. Inst. Met.* 43, pp. 1190-1196 (1979)
- [41] T. HIRANO, T. MAWARI. *Acta Metall. Mater.* 41, 1783-1789 (1993).
- [42] Y. C. PAN, T. H. CHUANG, Y. D. YAO. *J. Mater. Sci.* 26, 6097-6103 (1991).
- [43] S. OCHIAI, O. NOGUCHI, M. UENO. *Martensitic transformation and microstructures in sintered NiAl alloys*. *Journal of the Japan Institute for Metals* 51, pp 686-693 (1987)
- [44] T. CZEPEPE, S. WIERZBINSKI. *Structure and mechanical properties of NiAl and Ni₃Al based alloys*. *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 42, Issue 8, pp 1499-1518 (2000)
- [45] J. BRUCKNER. *Joining Steel to Aluminum in Heat-intensive Applications*. Considering Thermal Processes for Dissimilar Metals-Metals/Materials Tech Cell. www.thefabricator.com (2003)
- [46] C-H. XU, W. GAO, Y-D. HE. *High Temperature Oxidation Behavior of FeAl Intermetallics-Oxide Scales Formed in Ambient Atmosphere*. *Scripta Mater.* 42, pp. 975-980 (2000)
- [47] J. F. NACHMAN, W. J. BÜHLER, *J. Appl. Phys.* 25, pp 307-313 (1954)
- [48] B. A. PINT, K. L. MORE, P. F. TORTORELLI, W. D. PORTER, I. G. WRIGHT. *Optimizing the Imperfect Oxidation Performance of Iron Aluminides*. *Materials Science Forum* 369-372, pp. 411-418 (2003)
- [49] R. N. WRIGHT, T. C. TOTENMEIER. *Microstructure and Properties of Iron Aluminide Coatings*. 16th Annual Conference on Fossil Energy Materials (2002)
- [50] I. LEVIN, D. BRANDON. *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. *J. Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, Issue 8, pp. 1995-2012 (1998)
- [51] Y-N. XU, W. Y. CHING. *Self-consistent Band Structures, Charge Distributions, and Optical-absorption Spectra in MgO, α -Al₂O₃, and MgAl₂O₄*. *Physical Review B*, Vol. 43, N° 5, pp. 4461-4472 (1991)
- [52] W. H. GITZEN. *Alumina as a ceramic material*. The American Ceramic Society, Westerville. (1970)
- [53] J. M. ANDERSSON. Tesis Doctoral: *Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases*. Universidad de Linköping, Linköping, Suecia (2005)
- [54] K. WEFERS, C. MISRA. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Paper N° 19, Revised. Alcoa Laboratories (1987)

-
- [55] R-S. ZHOU, R. L. SNYDER. *Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and ϑ Transition Aluminas*. Acta Cryst. B, Vol. 47, pp. 617-630 (1991)
- [56] J. M. ANDERSSON, Z. CZIGÁNY, P. JIN, U. HELMERSSON. *Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers*. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 22, pp. 117-121 (2004)
- [57] Z. R. ISMAGILOV, R. A. SHKRABINA, N. A. KORYABKINA. *New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion*. Catalysis Today, Vol. 47, pp. 51-71 (1999)
- [58] A. DI PRINZIO, Y. NG LEE. *Preparación y caracterización de pellas de γ - Al_2O_3 con alta resistencia mecánica y estabilidad térmica para aplicaciones catalíticas*. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis (2008)
- [59] N. BIRKS, G. H. MEIER, F. S. PETIT. *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. 2nd Edition, Cambridge University Press (2006)
- [60] R. C. REED. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, NY (2006)
- [61] B. L. ARMSTRONG, K. M. COOLEY. *Protection systems: Corrosion resistant coating*, Oak Ridge National Laboratory (2008)
- [62] M. F. ASHBY, D. R. H. JONES. *Materiales para la ingeniería 2: Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*. Ed. Reverté (2009).
- [63] A. AGÜERO, R. MUELAS, A. PASTOR, S. OSGERBY. *Long Exposure Steam Oxidation Testing and Mechanical Properties of Slurry Aluminide Coatings for Steam Turbine Components*. Surface & Coatings Technology 200, pp. 1219-1224 (2005)
- [64] G. C. WOOD, I. G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D. P. WHITTLE. *A comparison of the oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr alloys in Oxygen and water vapor*. Werk. Korr., 21, pp. 900-910 (1970)
- [65] L. S. QUINTERO, D. LAVERDE, H. ESCALANTE. *Aumento en la resistencia a la corrosión de un acero T91 aluminizado*. Dyna 78, N° 165, pp. 215-223 (2011)
- [66] J. RODRIGUEZ MONTES, L. CASTRO MARTINEZ, J. C. DEL REAL ROMERO. *Procesos industriales para materiales metálicos*. Página 33. Ed. Visión Net, 2^a Edición (2009)
- [67] C. SOARES. *Gas turbines: A handbook of fair, land and sea applications*. Butterworth-Heinemann (USA); Ed. Elsevier Inc. (2008).
- [68] C. SIMS, N. STOLOFF, W. HAGEL. *Superalloys II*. John Wiley and Sons (1987)

-
- [69] H. I. H. SARAVANAMUTTOO, G. F. C. ROGERS, H. COHEN, P. V. STRAZNICKY. *Gas Turbine Theory*. 6th Edition. Pearson Education Limited (2009)
- [70] C. HERNÁNDEZ ORTIZ. *Planta termoeléctrica. Física aplicada*. Universidad Autónoma de México (2005)
- [71] D. R. CLARKE, C. G. LEVI. *Materials design for the next generation thermal barrier coatings*. Annu. Rev. Mater. Res. 33, pp 383-417 (2003)
- [72] W. BEELE, G. MARIJNISSEN, A. VAN LIESHOUT. *The evolution of thermal barrier coatings – Status and upcoming solutions for today’s key issues*. Surface and Coatings Technology 120-121, pp. 61-67 (1999)
- [73] U. SCHULZ, K. FRITSCHER, C. LEYENS, M. PETERS, W. A. KAYSER. *The thermocyclic behaviour of differently stabilized and structured EB-PVD TBC*. JOM vol. 49, n°10 (1997).
- [74] J. W. VOGAN, L. HSU, A. R. STETSON. *Thermal barrier coatings for thermal insulation and corrosion resistance in industrial gas turbine engines*. Thin Solide Films 84, pp. 75-87 (1981)
- [75] G. H. MEIER, F. S. PETIT. Mater. Sci. Eng. A 153:548 (1992)
- [76] P. KOFSTAD. *High temperature corrosion*. Amsterdam: Elsevier (1988)
- [77] J. R. DAVIS. *Heat-Resistant Materials*. ASM Specialty Handbook (2nd Ed.). ASM Int. (1999)
- [78] O. KUBASCHEWSKY, B. E. HOPKINS. *Oxidation of metals and alloys*. 2nd ed. Butterworth and Co. Ltd. (1962)
- [79] I. ANZEL. *High Temperature Oxidation of Metals and Alloys. Review Paper*. Metalurgija - Journal of Metallurgy, Vol. 13, N°4, pp. 325-336 (2007)
- [80] G. Y. LAI. *"High temperature corrosion of engineering alloys"*. ASM International (1990)
- [81] N. B. PILLING, R. E. BEDWORTH. *Oxidation of metals at high temperatures*. J. Inst. Met. 29, pp. 529-582 (1923)
- [82] C. ZHU, M. SHI, S. YANG, H. ZHANG, Z. YANG, B. DING. *Growth of Radial Arranged TiO₂ Nanorods by Direct Oxidation of Al-Coated IN-738 Superalloy*. Journal of Alloys and Compounds 485, pp. 328-332 (2009)
- [83] A. BALLESTER, L. F. VERDEJA, J. SANCHO. *Metalurgia extractiva Vol. I, Fundamentos*. Ed. Síntesis (2003)
- [84] H. MEHRER. *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer Series in Solid-State Sciences 155 (2007)

-
- [85] W. D. CALLISTER. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 3 Edición. Ed. Reverté S.A. (2005)
- [86] J. D. VERHOEVEN: *Fundamentos de Metalurgia Física*. Ed. Limusa (1987)
- [87] W. F. SMITH. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Ed. McGraw Hill, (1993)
- [88] A. G. GUY, J. J. HREN. *Elementos de metalurgia física*. Ed Addison Wesley (1974)
- [89] N. SUNDARAM, K. A. THOLE. *Effects of surface deposition, hole blockage, and thermal barrier coating spallation on vane endwall film cooling*. Journal of Turbomachinery 129, pp. 599-607 (2007)
- [90] R. A. MILLER. J. Am. Ceram. Soc. 67, pp. 517-521 (1984)
- [91] W. H. HUNT. *New Directions in aluminum-based P/M materials for automotive applications*. International Journal of Powder Metallurgy 36, pp. 50-56 (2000)
- [92] N. EISENREICH, H. FIETZEK, M. JUEZ-LORENZO, V. KOLARIK, V. WEISER, A. KOLECZKO. *Influence of nano-particle size on the oxidation behaviour of Al, Fe, and Cu*. Proc. Int. Conf. Microscopy of Oxidation. Edited by G. J. Tatlock and H. E. Evans. Science Reviews pp. 159-163 (2005)
- [93] V. KOLARIK, M. JUEZ-LORENZO, M. ANCHÚSTEGUI, H. FIETZEK. *Multifunction high-temperature coating system based on aluminum particle technology*. Proc. 7th Int. Symp. High Temperature Corrosion and Protection of Materials. Les Embiez, France (2008)
- [94] Y. F. IVANOV, M. N. OSMONOLIEV, V. S. SEDOI, V. A. ARKHIPOV, S. S. BONDARCHUK, A. B. VOROZHTSOV, A. G. KOROTKIKH, V. T. KUZNETSOV. *Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 28, N°6, pp. 319-333 (2003).
- [95] E. D. CABANILLAS, E. E. PASQUALINI, J. DESIMONI, R. C. MERCADER, R. LÓPEZ, D. J. CIRILO. Hyperfine Interactions 134, pp. 179-184 (2001)
- [96] A. E. BERKOWITZ, M. F. HANSEN, F. T. PARKER, K. S. VECCHIO, F. E. SPADA, E. J. LAVERNIA, R. RODRÍGUEZ. *Amorphous Soft Magnetic Particles Produced by Spark Erosion*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 254-255, pp. 1-6 (2003)
- [97] E. D. CABANILLAS, M. LÓPEZ, E. E. PASQUALINI, D. J. CIRILO. *Production of Uranium-Molybdenum Particles by Spark Erosion*. Journal of Nuclear Materials 324, pp. 1-5 (2004)
- [98] E. D. CABANILLAS, M. F. CREUS, R. C. MERCADER. *Microscopic Spheroidal Particles Obtained by Laser Cutting*. Journal of Materials Science 40, pp. 519-522 (2005)

-
- [99] A. JAWOREK. *Micro- and Nanoparticle Production by Electrospraying Review*. Powder Technology 176, pp. 18-35 (2007)
- [100] E. D. CABANILLAS, S. GONZÁLEZ, R. KEMPF. *El Plasma de Corte como Método para la Producción de Partículas Micro y Nanoscópicas*. CONAMET/SAM, pp. 1-3 (2006)
- [101] H. IGARASHI, T. MATSAMURA, S. MIYAKI. *Method of Producing Ultra-Fine Metal Particles: Purifying Powdered Metal or Reducing Powdered Metal Compound to Free Metal*. Japanese Patent Application N° 20100147110 (2010)
- [102] G. H. LEE, J. H. PARK, C. K. RHEE, W. W. KIM. *Fabrication of Al Nano Powders by Pulsed Wire Evaporation (PWE) Method*. J. Ind. Eng. Chem. Vol. 9, N°1, pp. 71-75 (2003)
- [103] Y. KWON, Y. JUNG, N. A. YAVOROVSKY, A. P. ILLYN, J. KIM. *Ultra-Fine Powder by Wire Explosion Method*. Scripta Mater. 44, pp. 2247-2251 (2001)
- [104] Y. A. KOTOV. *Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders*. Journal of Nanoparticle Research 5, pp. 539-550 (2003)
- [105] R. SARATHI, B. SANKAR, S. R. CHAKRAVARTHY. *Influence of Nano Aluminium Powder Produced by Wire Explosion Process at Different Ambience on Hydrogen Generation*. Journal of Electricla Engineering, Vol. 61, N°4, pp. 215-221 (2010)
- [106] A. E. GASH, R. L. SIMPSON, Y. BABUSHKIN, A. I. LYAMKIN, F. TEPPER, Y. BIRYUKOV, A. VOROZHTSOV, V. Zarko. *Nanoparticles, in Energetic Materials: Particle Processing and Characterization* (ed U. Teipel). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)
- [107] M. W. BARSOUM. *Fundamentals of ceramics*. IOP Publishing Ltd (2003)
- [108] AISI Norms 347 & 321
- [109] N. P. WIKSTROM, O. A. OJO, M. C. CHATURVEDI. *Influence of Process Parameters on Microstructure of Transient Liquid Phase Bonded Inconel 738LC Superalloy with Amdry DF-3 Interlayer*. Materials Science and Engineering A, 417, pp. 299-306 (2006)
- [110] R. S. MOSHTAGHIN, S. ASGARI. *Growth Kinetics of γ' Precipitates in Superalloy IN-738LC during Long Term Aging*. Materials and Design 24, pp. 325-330 (2003)
- [111] V. Y. USHAKOV, A. P. ILYN, O. B. NAZARENKO, D. V. TICHONOV, G. V. YABLUNOWSKI. *Ultrafine powder produced with wire electrical explosion*, (KORUS 1997), Production and Properties, University of Ulsan, Ulsan 1997, 167.
- [112] G.D. DAVIS *Adherend Preparation in Engineered Materials Handbook* vol. 3. ASM International USA. 1990.

-
- [113] B. D. CULLITY. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc. USA (1956)
- [114] Curso sobre Difracción de Rayos X. Instituto de Química-Física Rocasolano, Dept. De Cristalografía y Biología Estructural, CSIC (Madrid) <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- [115] <http://www.icdd.com/index.htm>
- [116] J. OHNSORGE, R. HOLM. *Scanning Electron Microscopy. An Introduction for Physicians and Biologist*. Georg Thieme Publishers Stuttgart, 2nd Edition (1978)
- [117] Oxford Instruments Analytical-Technical briefing: Energy Dispersive X-Ray Microanalysis Hardware. Oxford Instruments (2004)
- [118] G. D. QUINN, R. GETTINGS, L. K. IVES. *A Standard Reference Material for Vickers Hardness of Ceramics and Hardmetals*. HARDMEKO 2004. Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries (2004)
- [119] V. KOLARIK, W. ENGEL, N. EISENREICH. Mater. Sci. Forum 563, pp. 133-137 (1993)
- [120] A. GÖKCE, F. FINDIK. *Mechanical and physical properties of sintered aluminum powders*. JAMME vol. 30, issue 2 (2008)
- [121] N. EISENREICH, H. FIETZEK, M. JUEZ-LORENZO, V. KOLARIK, A. KOLECZKO, V. WEISER. *On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale*. Propellants, explosives, pyrotechnics 29, No.3, pp.137-145 (2004)
- [122] B. RUFINO, F. BOULC'H, M-V. COULET, G. LACROIX, R. DENOYEL. *Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder*. Acta Materialia 55, pp. 2815-2827 (2007)
- [123] A. RAI, D. LEE, K. PARK, M. R. ZACHARIAH. *Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles*. J. Phys. Chem. B, 108, pp. 14793-14795 (2004)
- [124] J. M. McHALE, A. AUROUX, A. J. PEROTTA, A. NAVROTSKY. *Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas*. Science Vol. 277, N° 5327, pp. 788-791 (1997)
- [125] C. RUBERTO. Tesis Doctoral. Chalmers University of Technology, Göteborg, Suecia (2001)
- [126] J. SUN, M. L. PANTOYA, S. L. SIMON. *Dependence of Size and Size Distribution on Reactivity of Aluminum Nanoparticles in Reactions with Oxygen and MoO₃*. Thermochimica Acta 444, pp. 117-127 (2006)

-
- [127] A. RAI, K. PARK, L. ZHOU, M. R. ZACHARIAH. *Understanding the Mechanism of Aluminium Nanoparticle Oxidation*. Combustion Theory and Modelling, Vol. 10, N°5, pp. 843-859 (2006)
- [128] M. A. TRUNOV, M. SCHOENITZ, E. L. DREIZIN. Propell. Explos. Pyrot. Vol 30, pp. 36-43 (2005)
- [129] M. A. TRUNOV, M. SCHOENITZ, X. ZHU, E. L. DREIZIN. Combust. Flame, Vol 140, pp. 310-318 (2005)
- [130] W. WANG, R. CLARK, A. NAKANO, R. K. KALIA, P. VASHISHTA. *Fast Reaction Mechanism of a Core (Al)-shell (Al₂O₃) Nanoparticle in Oxygen*. Applied Physics Letters 95, 261901, pp. 1-3 (2009)
- [131] V. KOLARIK, M. JUEZ-LORENZO, H. FIETZEK. *Oxidation of micro-sized spherical aluminium particles*. Materials Science Forum Vol. 696, pp. 290-295 (2011)
- [132] Y. YIN, R. M. RIOUX, C. K. ERDONMEZ, S. HUGHES, G. A. SAMORJAI, A. P. ALIVISATOS. *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect*. Science, Vol. 304, N°5671, pp. 711-714 (2004)
- [133] D. HOTZA, P. GREIL. *Review: Aqueous tape casting of ceramic powders*. Materials Sci. and Eng. A202, pp. 206-217 (1995)
- [134] S. RAJENDRAN, S. P. SRIDEVI, N. ANTHONY, A. J. AMALRAJ, M. SUNDARAVADIVELU. *Corrosion Behavior of Carbon Steel in Polyvinyl Alcohol*. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 52, N°2, pp. 102-107 (2005)
- [135] S. A. UMOREN, E. E. EBENSO, P. C. OKAFOR, U. J. EKPE, O. OGBOBE. *Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition of Aluminium in Alkaline Medium Using Polyvinyl Alcohol*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, pp. 2810-2816 (2007)
- [136] S. A. UMOREN, O. OGBOBE, P. C. OKAFOR, E. E. EBENSO. *Polyethylene Glycol and Polyvinyl Alcohol as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Acidic Medium*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, pp. 3363-3370 (2007)
- [137] L. BENEDINI, P. V. MESSINA, S. D. PALMA, D. A. ALLEMANDI, P. C. SCHULZ. *The Ascorbyl Palmitate-Polyethyleneglycol 400-Water System Phase Behavior*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 89, pp. 265-270 (2012)
- [138] G. B. SCHAFFER, B. J. HALL, S. J. BONNER, S. H. TUO, T. B. SERCOMBE. *The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium*. Acta Materialia 54, pp. 131-138 (2006)

-
- [139] J. CINTAS, F. G. CUEVAS, J. M. MONTES, E. J. HERRERA. High-strength PM aluminium by milling in ammonia gas and sintering. *Scripta Materialia* 53, pp. 1165-1170 (2005).
- [140] T. PIECZONKA, T. SCHUBERT, S. BAUNACK, B. KIEBACK. *Dimensional behaviour of aluminium sintered in different atmospheres*. *Materials Sci. and Eng. A* 478, pp. 251-256 (2008).
- [141] E. G. IVANOV. *Thermodynamic Analysis of Phase Transformations during Aluminizing*. N. E. ZHUKHOV, Military Aviation Engineering Academy. Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, N°6, pp. 33-35 (1979)
- [142] T. B. MASSALSKI. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 104 (1987)
- [143] G. PAGLIA. *Determination of the Structure of Gamma-Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiment*. Doctoral Thesis at the Faculty of Science, Dept. of Applied Physics, Curtin University of Technology (2004)
- [144] N. N. SIBOTA, G. N. SHOKHINA, *Kristall und Technik* 9, pp. 913-919 (1974)
- [145] M. SUGIHARA, Y. YAMAKAZI, S. TAKAKI, K. ABIKO, Y. IJIMA. *Self-Diffusion in High Purity Fe-50 mass % Cr Alloy*. *Material Transactions, JIM*, Vol. 41, N°1, pp. 87-90 (2000)
- [146] B. RANNOU, M. MOLLARD, B. BOUCHAUD, J. BALMAIN, G. BONNET, V. KOLARIK, F. PEDRAZA. *On the Influence of a Heat Treatment for an Aluminizing Process Based on Al Microparticles Slurry for Model Ni and Ni20Cr*. *Experimental and Theoretical Approaches*. *Defect and Diffusion Forum Vols. 323-325*, pp. 373-379 (2012)
- [147] V. KOLARIK, R. ROUSSEL, M. JUEZ-LORENZO, H. FIETZEK. *Some Factors Influencing the Formation of a Diffusion Zone and the Adherence of the Top Coat of High Temperature Coatings from Micro-sized Spherical Aluminium Particles*. *Microscopy of Oxidation 8*, proceedings of the 8th International Conference on the Microscopy of Oxidation, pp. 186-191 (2011)
- [148] N. E. MAZINI, J. M. BLANCO, L. IURMAN, D. ZIEGLER. *Relación entre la rugosidad y las variables de mecanizado en una operación de torneado con insertos*. *Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, pp. 475-482 (2000)
- [149] A. ROLLERI, E. ROFFAEL. *Influence of the surface roughness of particleboards and their performance towards coating*. *Maderas, Ciencia y Tecnología* 12 (2), pp. 143-148 (2010)
- [150] D. KAKAS, P. TEREK, L. KOVACEVIC, A. MILETIC, B. SKORIK. *Influence of interfacial layer thickness and substrate roughness on adhesion of TiN coatings deposited at low temperatures by IBAD*. *Surf. Rev. Lett.* 18, Issue 3-4, pp. 83 (2011)

-
- [151] G. B. SCHAFFER, T. B. SERCOMBE, R. N. LUMLEY. *Liquid phase sintering of aluminium alloys*. Materials Chemistry and Physics, Vol. 67, pp. 85-91 (2001)
- [152] W. D. KINGERY. *Densification during sintering in the presence of a liquid phase*. Journal of Applied Physics , Vol. 30, pp. 301-306 (1959)
- [153] A. S. KACAR, F. RANA, D. M. STEFANESCU. *Kinetics of gas-to-liquid transfer of particles in metal matrix composites*. Materials Science and Engineering A, Vol. 135, pp. 95-100 (1991)
- [154] J. V. NAIDICH. Prog. Surf. Membrane Sci. 14, pp. 353-484 (1981)
- [155] Z. ZAKHARIEV, M. MARINOV, T. PENYASHKY, P. TSOKOV. *Simultaneous powdery boronaluminizing of steel stable in aluminum melts*. Journal of Alloys and Compounds vol. 459, n° 1-2, pp. 501-503 (2008)
- [156] Bodycote Thermal Processing – Boronizing. www.bodycote.com (2010)
- [157] G. V. ZEMSKOV and N. G. KADASH. *Boron-aluminizing of steel*. Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 4, pp. 51-53 (1965)
- [158] J. M. MOTA, J. ABENOJAR, M. A. MARTINEZ, F. VELASCO, A. J. CRIADO. *Borides and Vitreous Compounds Sintered as High-Energy Fuels*. Journal of Solid State Chemistry 177, pp. 619-627 (2004)
- [159] *Standard thermodynamic properties of chemical substances*. CRC Press LLC (2000)
- [160] N. EISENREICH, V. WEISER, E. ROTH. *Oxidation of Boron*. Processing and Product Design: 39th International Annual Conference of ICT pp. 119.1-119.8. Fraunhofer ICT (2008)
- [161] J. A. BABOR, J. IBARZ AZNÁREZ. *Química General Moderna*. 7 Edición. Ed. Marín S. A. (1963)
- [162] Z. ADOLF, J. BAZAN, L. SOCHA. *Thermodynamic conditions for the nucleation of boron compounds during the cooling of steel*. Materials and Technology 45 (2) 111-113 (2011)
- [163] P.A. KULU, O. D. BUSSEL, V. S. PUGIN. *Boriding, aluminizing, and boroaluminizing of porous iron*. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya N°7 (103), pp. 28-33 (1971)
- [164] J. ABENOJAR, F. VELASCO, M. A. MARTINEZ. *Differential Thermal Analysis of the Al+20% (Fe-50%B) System*. Journal of the Solid State Chemistry 179, pp. 2787-2790 (2006)
- [165] J. ABENOJAR, M. A. MARTINEZ, F. VELASCO. *Effect of the Boron Content in the Aluminium/Boron Composite*. Journal of Alloys and Compounds 422, pp. 67-72 (2006)
- [166] R. X. FISCHER, H. SCHNEIDER. *Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review*. Eur. J. Mineral 20, pp. 917-933 (2008)

-
- [167] A. DIETZEL, H. SCHOLZE. *Untersuchungen im System B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2* . Glastechn. Ber. 28, pp. 47-51 (1955)
- [168] H. SCHOLZE. *Über Aluminiumborate*. Z. Anorganische Allgemeine Chemie 284, pp. 272-277 (1956)
- [169] J. ZHANG, J. LIN, H. S. SONG, E. M. ELSSFAH, S. J. LIU, J. J. LUO, X. X. DING, C. TANG, S. R. QI. *Bulk-quantity fast production of $Al_4B_2O_9$ / $Al_{18}B_4O_{33}$ single crystal nanorods by a novel technique*. Material Letters 60, pp. 3292-3295 (2006)
- [170] K. SUGANUMA, T. FUJITA, N. SUZUKI, K. NIIHARA. *Aluminium Composites Reinforced with a New Aluminium Borate Whisker*. Journal of Materials Science Letters 9, pp. 633-635 (1990)
- [171] S. P. RAY. *Preparation and Characterization of Aluminum Borate*. Journal of the American Ceramic Society 75 (9), pp. 2605-2609 (1992)
- [172] H. K. LEE, S. ZERBETTO, P. COLOMBO, C. G. PANTANO. *Glass-Ceramics and Composites Containing Aluminum Borate Whiskers*. Ceramics International 36, pp. 1589-1596 (2010)
- [173] Y. LIU, Q. LI, S. FAN. *Self-catalytic growth of aluminum borate nanowires*. Chemical Physics Letters 375, pp. 632-635 (2003)
- [174] L. M. PENG, X. K. LI, H. LI, J. H. WANG, M. GONG. *Synthesis and microstructural characterization of aluminium borate whiskers*. Ceramics International 32, pp. 365-368 (2006)
- [175] G. CAO. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties and applications*. Imperial College Press (2004)
- [176] Z. YU, N. ZHAO, E. LIU, C. SHI, X. DU, J. WANG. *Low-Temperature Sythesis of Aluminum Borate Nanowhiskers on the Surface of Aluminum powder promoted by Ball-Milling Treatment*. Powder Technology 212, pp. 310-315 (2011)
- [177] A. G. METCALFE, N. B. ELSNER, D. T. ALLEN, E. WUCHINA, M. OPEKA, E. OPILA. *Oxidation of Hafnium Diboride*. High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. Proceedings of the Per Kofstad Memorial Symposium. The Electrochemical Society Inc., p. 496 (2000)
- [178] M. OKAMOTO, H. KODAMA, K. SHINOZAKI. *Effect of Crystallized Phase on Mechanical Strength of Hot-pressed Composites of MgO - B_2O_3 - Al_2O_3 Type Glass and Al_2O_3 Filler*. Journal of the Ceramic Society of Japan 116 (3), pp. 475-480 (2008)
- [179] P. J. M. GIELISSE, W. R. FOSTER. *The system Al_2O_3 - B_2O_3* . Nature 195 (4836) 70 (London, 1962)

-
- [180] G. F. BASTIN, G. D. RIECK. *Diffusion in the Titanium-Nickel System: Occurrence and Growth of the Various Intermetallic Compounds*. Metallurgical Transactions, Vol. 5, pp. 1817-1826 (1974)
- [181] S. G. VADCHENKO, A. M. BULAEV, Y. A. GAL'CHENKO, A. G. MERZHANOV. *Interaction Mechanism in Laminar Bimetal Nickel-Titanium and Nickel-Aluminum Systems*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 23, N° 6, pp.706-715 Translated from Fizika Goreniya i Vzryva, Vol. 23, N°6, pp. 46-56 (1987)
- [182] A. AGÜERO, R. MUELAS, M. GUTIERREZ, R. VAN VULPEN, S. OSGERBY, J. P. BANKS. *Cyclic Oxidation and Mechanical Behavior of Slurry Aluminide Coatings for Steam Turbine Components*. Surface & Coatings Technology 201, pp. 6253-6260 (2007)
- [183] Y. ZHANG, B. A. PINT, G. W. GARNER, K. M. COOLEY, J. A. HAYNES. *Effect of Cycle Length on the Oxidation Performance of Iron Aluminide Coatings*. Surface & Coatings Technology 188-189, pp. 35-40 (2004)
- [184] D. R. CLARKE. *Materials Selection Guidelines for Low Thermal Conductivity Thermal Barrier Coatings*. Surface and Coatings Technology, 163-164, pp. 67-74 (2003)
- [185] I. O. GOLOSNOY, S. A. TSIPAS, T. W. CLYNE. *An Analytical Model for Simulation of Heat Flow in Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 14, pp. 205-214 (2005)
- [186] . R. NICHOLLS, K. J. LAWSON, A. JOHNSTONE, D. S. RICKERBY. *Methods to Reduce the Thermal Conductivity of EB-PVD TBCs*. Surface and Coatings Technology, 151-151, pp. 383-391 (2002)